

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

06 n, 3/04

22 c

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

81c, 22

~~81, 2~~

66 b, 16

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 952 464

Aktenzeichen: P 19 52 464.2

Anmeldetag: 17. Oktober 1969

Offenlegungstag: 14. Mai 1970

Ausstellungspriorität: --

30

Unionspriorität

32

Datum:

18. 10. 1968

21. 10. 1968

26. 5. 1969

26. 5. 1969

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

768625

769026

827594

827643

54

Bezeichnung:

Faserverstärkte Kunstharzfolie

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Tee-Pak inc., Chicago, Ill. (V. St. A.)

Vertreter:

Wuesthoff, Dr.-Ing. F.; Puls, Dipl.-Ing. G.; v. Pechmann, Dr. E.;  
Behrens, Dr.-Ing. D.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Oppenheimer, Symour, Chicago; Turbak, Albin F., Danville; Ill.  
(V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1952464

DR. ING. F. WUESTHOFF  
DIPL. ING. G. PULS  
DR. E. PECHMANN  
DR. ING. D. BEHRENS  
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 90  
SCHWEIGERSTRASSE 2  
TELEFON 220651  
TELEGRAMMADRESSE:  
PROTECTPATENT MÜNCHEN

1A-36 931

# B e s c h r e i b u n g

zu der Patentanmeldung

TEE-PAK, Inc., 2 North Riverside Plaza  
Chicago, Illinois 60606, U.S.A.

betreffend

## Faserverstärkte Kunstharzfolie

Natürliche Wursthüllen werden aus den Därmen verschiedener Schlachttiere, vor allem von Rindern, Schweinen und Schafen hergestellt. Die Därme werden aus dem geschlachteten Vieh herausgenommen und in üblicher Weise

gesäubert und darauf mit verschiedenen Wurstmassen gefüllt und zu einzelnen Würsten abgebunden, die dann gekocht werden können.

Bis etwa zum Jahre 1925 waren praktisch alle Wursthüllen natürliche, aus den Därmen von Schlachttieren hergestellte Hüllen. Seither wurden verschiedene Arten von synthetischen Wursthüllen entwickelt. Einige künstliche Wursthüllen werden hergestellt, indem tierische Hautfasern aufgeschlossen und zu einer schlauchförmigen zähen Kollagenfolie verarbeitet werden. Der überwiegende Teil der künstlichen Wursthüllen jedoch wird aus Regeneratcellulose hergestellt, vorzugsweise nach dem Viskoseverfahren, aber auch nach dem Kupferammoniumverfahren und auch durch Denitrieren von extrudierten Cellulosenitratschläuchen.

Beim Verbraucher haben bereits in Scheiben geschnittene Wurstwaren starken Anklang gefunden, z.B. Bologneserwürste, Salami u.a.m., die in Form von relativ kleinen zweckmäßig bemessenen Packungen abgegeben werden, wobei jede Packung eine kleine vorgegebene Wurstmenge in Form einer gegebenen Anzahl von Scheiben enthält. Der Grund hierfür liegt darin, daß das in-Scheiben-schneiden der Würste mechanisch durchgeführt wird, so daß ein gleichmäßig dickes Produkt erhalten wird, das sich leicht abpacken läßt. Um eine vorbestimmte Anzahl von Scheiben in einer Packung von gegebenem Gewicht zu erhalten, muß der Durchmesser der Würste sorgfältig kontrolliert werden. Bei der Wurstherstellung wird eine Wurstemulsion in die Wursthülle eingefüllt, die dann an jedem Ende abgebunden und gekocht oder gekocht und geräuchert wird. Um sicher zu gehen, daß die Wurstscheiben untereinander gleich groß sind, werden in der Fleischwarenindustrie Hüllen

- 3 -

BAD ORIGINAL

009820/1885

verwendet, die als Faserhüllen bekannt sind. Faserhüllen bestehen aus cellulosischen Fasern, vorzugsweise in der Form eines sich sättigenden Seidenpapiers, die mit Regeneratcellulose getränkt und von dieser zusammengehalten werden. Als Papier wird vorzugsweise ein langfaseriges Hanfpapier verwendet, dieses wird mit Viskose getränkt, zu einem Schlauch geformt und in einem Koagulier- und Regenerierbad behandelt, wobei sich in und auf dem Papier Regeneratcellulose bildet. Das fertige Produkt ist eine mit Fasern verstärkte Regeneratcellulosehülle, die eine relativ hohe Festigkeit und eine relativ niedere Dehnbarkeit aufweist.

Während vieler Jahre blieben trotz der Entwicklung von konkurrierenden billigeren Kunststoffen die Cellulosehüllen die am häufigsten verwendeten und allgemein auch wirtschaftlichsten Hüllen, weil Cellulose die beim Verarbeiten von Wurstwaren benötigten Eigenschaften aufweist, nämlich gute Naß- und Trockenfestigkeit, geringe Dehnung und <sup>gute</sup> Durchlässigkeit für Wasserdampf und Rauch. Einige Kunststoffe, beispielsweise Polyäthylen, Polyvinylchlorid usw. lassen sich zwar leicht auf Folien verarbeiten, ergaben jedoch nie zufriedenstellende Wursthüllen, weil sie unzureichend rauch- oder wasserdampfdurchlässig sind. Die meisten anderen für Verpackungszwecke verwendeten Kunststoffe einschließlich Polyvinylalkohol lassen sich zwar leicht zu Folien mit hoher Dampf- und Rauchdurchlässigkeit verarbeiten, sind aber zu dehnbar, vor allem im nassen Zustand, um als Wursthüllen Verwendung zu finden. Für Polyvinylalkoholfolien beispielsweise ist eine Dehnung bis zu 700 % bei Bruchlast im feuchten Zustand charakteristisch.

Die Erfindung hat neue und verbesserte Hüllen für Lebensmittel insbesondere Wursthüllen zum Ziel, die aus faserverstärkten Folien aus Polyvinylalkoholharz bestehen und eine hohe Festigkeit und geringe Dehnbarkeit im wieder angefeuchteten Zustand aufweisen.

Es hat sich gezeigt, daß sich die neuen Hüllen auf einfache Weise herstellen lassen, indem man ein sich sättigendes Faserbahnmaterial mit einer wässrigen oder organischen Lösung eines Polyvinylalkoholharzes oder mit einem schmelzextrudierten Film eines Polyvinylalkoholharzes imprägniert und das Tränkharz in und auf dem Material anschließend unlöslich macht und aushärtet. Als Fasermaterial dient vorzugsweise langfaseriges Hanfpapier; es wird entweder zu einem Schlauch vorgeformt und dann getränkt und nachbehandelt oder zuerst getränkt und nachbehandelt und dann zu einem Schlauch geformt.

Die Erfindung betrifft nun neue und verbesserte Hüllen für Lebensmittel, insbesondere Wursthüllen und ihr Herstellungsverfahren. Eine Bahn eines sich sättigenden Fasermaterials, vorzugsweise ein langfaseriges Hanfpapier wird entweder mit einer wässrigen oder organischen Polyvinylalkohol<sup>harz</sup>lösung oder mit einem wärmeerweichenden schmelzextrudierten Film eines filmbildenden Polyvinylalkoholharzes imprägniert und beschichtet und dann nachbehandelt, um das Polyvinylalkoholharz in Form eines kontinuierlichen Filmes unlöslich zu machen, zu härten und gegebenenfalls zu trocknen. Ein weiteres Unlöslichmachen des abgeschiedenen Harzes durch Reaktion mit einem

Vernetzungsmittel wie Formaldehyd wird vorzugsweise auch durchgeführt. Das Vernetzungsmittel kann der Tränkharzlösung oder Schmelze zugesetzt werden oder in einer weiteren Behandlungsstufe mit dem getränkten Material in Berührung gebracht werden. Das mit Polyvinylalkohol gesättigte Material wird entweder direkt beim Tränken in Schlauchform oder als flächiges Bahnmaterial erzeugt, das dann in der gewünschten Weise zugeschnitten und zu schlauchförmigen Hüllen verarbeitet wird. Die fertiggestellten schlauchförmigen Hüllen können dann noch ein letztes Mal gehärtet oder einer Feuchtigkeit aufweisenden Behandlung unterworfen werden. Die erforderlichen und wahlweisen Verfahrensstufen sind in dem beigefügten Fließschema in Fig. 1 durch ausgezogene bzw. gestrichelte Linien angegeben.

Fig. 1 ist ein Fließdiagramm, das die charakteristischen aufeinanderfolgenden Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch wiedergibt;

Fig. 2 ist eine schematische Darstellung des Herstellungsganges beim kontinuierlichen Beschichten einer Endlosbahn und Formen derselben zu einer Hülle unter Verwendung einer Polyvinylalkoholharzlösung;

Fig. 3 zeigt schematisch eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum kontinuierlichen Beschichten eines Faserbahnmaterials und unmittelbaren Verformen zu einer schlauchförmigen Hülle unter Verwendung einer Polyvinylalkoholharzlösung;

Die Figuren 4 - 9 zeigen die verschiedenen Auftragsmöglichkeiten für eine Polyvinylalkoholharzlösung auf ein

kontinuierliches Faserbahnmaterial und zwar

Fig. 4 ein Abstreifmesser über einer Auftragswalze;

Fig. 5 eine Streichmaschine mit Luftrakel;

Fig. 6 eine Gummituchstreichmaschine;

Fig. 7 eine gleichsinnig laufende Walzenauftragmaschine;

Fig. 8 einen sogenannten Contracoater, d.h. eine übliche gleichsinnig laufende 4-Walzenauftragmaschine und

Fig. 9 eine Dreiwalzenauftragmaschine mit direktem Auftrag;

Fig. 10 zeigt schematisch, wie ein Faserbahnmaterial mit schmelzextrudiertem Polyvinylalkoholharz kontinuierlich beschichtet und imprägniert und direkt zu einer Hülle verformt wird;

Fig. 11 zeigt schematisch eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei welcher ein flächiges Faserbahnmaterial zunächst mit schmelzextrudiertem Polyvinylalkoholharz beschichtet und imprägniert und darauf erst zu einer schlauchförmigen Hülle verformt wird.

Monomerer Vinylalkohol ist als freie Verbindung nicht bekannt. Alle Versuche freien Vinylalkohol herzustellen führten zu einer Umlagerung der Verbindung zu Acetaldehyd. Technisch werden Polyvinylalkoholharze üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylverbindungen

hergestellt, die aliphatische oder aromatische Vinyl-estereinheiten enthalten, einschließlich Vinylpolymeren wie Polyvinylester - Homopolymeren, beispielsweise Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Polyvinylbenzoat u.a.m.; sowie carboxylierte Polyvinylester Polymere, beispielsweise die durch Copolymerisieren eines Vinylesters wie Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbenzoat mit einer äthyl- nisch ungesättigten Carbonsäure wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure erhaltenen Verbindungen. Das Ausmaß der Hydrolyse wird gesteuert, um Produkte mit dem gewünschten OH-Gruppen-Substitutionsgrad zu erhalten. Auf diese Weise hergestellte und für die Erfindung brauchbare Vinylalkohole haben einen Substitutionsgrad von mindestens etwa 20 %, bezogen auf den OH-Gruppengehalt; üblicherweise liegt der Substitutionsgrad im Bereich von etwa 40 bis etwa 99,99 %, wobei die letztere Zahl die bei der technischen Herstellung maximal erzielbare Hydrolysewirksamkeit angibt. Unter den carboxylgruppenhaltigen Harzen sind für die erfindungsgemäßen Zwecke die Harze mit einem Substitutionsgrad bis zu etwa 25 %, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 - 10 %, bezogen auf die Carboxylgruppen brauchbar.

Die erfindungsgemäß anzuwendenden Polyvinylalkoholharze müssen filmbildende Harze sein, d.h. einen Polymerisationsgrad von mindestens etwa 800 aufweisen. Derartige Harze sind bekanntlich durch eine Viskosität von mindestens 4 cP, z.B. im Bereich von etwa 4 bis etwa 65 cP und darüber gekennzeichnet, bestimmt für 4 gew.-%ige wässrige Lösungen bei 20°C, üblicherweise auf einem Ostwald-Fenske Viskometer. Diese Eigenschaften sind nötig, damit das sich sättigende Fasermaterial genügend getränkt wird und die unlöslich gemachte getrocknete Folie die gewünschte Festigkeit und Naßfestigkeit aufweist. Allgemein nehmen mit steigendem Molekulargewicht und OH-Gruppengehalt des



Polyvinylalkohols seine Löslichkeit ab, aber seine Folienfestigkeit und der Schmelzpunkt zu. Beispielsweise sind Harze mit einem OH-Gruppen-Substitutionsgrad über etwa 95 % weniger löslich und schmelzen bei höheren Temperaturen und bilden Folien, die auch ohne Vernetzung sehr naßfest sind. Die Vernetzung jedoch macht diese und andere Harze noch fester und weniger empfindlich gegenüber Wasser und dementsprechend wird erfindungsgemäß das Harz in der Folie vorzugsweise vernetzt.

Bei den Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei welchen das faserige Bahnmaterial mit einer Polyvinylalkoholharzlösung in Berührung gebracht und mit ihr getränkt wird, kann das Lösungsmittel der verwendeten Harzlösungen eine beliebige wässrige oder organische Flüssigkeit sein, in welcher das jeweilig verwendete Polyvinylalkoholharz löslich ist (z.B. unter Bildung von viskosen Lösungen enthaltend 1 - 40 Gew.-% Polyvinylalkoholharz. Welche Lösungsmittel im Einzelfalle für bestimmte Verwendungszwecke bevorzugt werden, hängt in erster Linie von dem jeweils verwendeten Polyvinylalkoholharz ab.

Beispielsweise lösen sich Polyvinylalkoholharze mit einem niedrigeren OH-Gruppen-Substitutionsgrad (SG) von beispielsweise nicht über 80 %, in einem weiten Bereich in organischen Lösungsmitteln, worunter auch die unterschiedliche Löslichkeit in wasserfreien organischen Flüssigkeiten fällt, beispielsweise in Alkoholen wie Methanol, Äthanol und Isopropanol; Äthern wie die Monomethyl-, Monoäthyl-, Monobutyl- und Diäthyläther von Äthylenglykol und Diäthylenglykol; Ketonen wie Aceton, Methyläthylketon, Diacetonalkohol, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; Estern wie Äthylacetat,

Methylacetat, und n-Butylacetat; chlorierten Verbindungen wie Kohlenstofftetrachlorid und Äthylendichlorid; Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Toluol; Nitroverbindungen wie Nitrobenzol sowie heterocyclischen Verbindungen wie Dioxan und Tetrahydrofuran sowie in Wasser enthaltenen mischbaren flüssigen Gemischen, die beliebige der genannten organischen Lösungsmittel enthalten. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß der Begriff "organisches Lösungsmittel" mischbare Gemische von Wasser und organischen Lösungsmitteln umfasst, die ausreichend organisches Lösungsmittel enthalten, um die Lösungseigenschaften von Wasser alleine zu verändern, beispielsweise wenn mindestens 10 Volumenprozent des gesamten Lösungsmittels organischer Anteil ist. Darüberhinaus sind Polyvinylalkoholharze mit einem Substitutionsgrad bis zu etwa 80 % in wässrig alkalischen Medien löslich. Bevorzugte Ausführungsformen derartiger alkalilöslicher Harze, die erfindungsgemäß aufgrund der verbesserten Gesamteigenschaften der aus ihnen gebildeten Folien verwendet werden, sind die Harze mit einem OH-Gruppensubstitutionsgrad von mindestens etwa 40 %.

Andererseits nimmt, wie oben festgestellt wurde, mit zunehmendem OH-Gruppengehalt die Löslichkeit des Harzes im allgemeinen und in hydrophoben Flüssigkeiten insbesondere ab. Harze mit einem höheren OH-Gruppensubstitutionsgrad, z.B. über etwa 80 % sind zwar in geringerem Maße löslich in den oben beschriebenen organischen Lösungsmitteln, lassen sich jedoch vorteilhafterweise in wässrigen Lösungsmitteln und den stärker hydrophilen organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Alkoholen und deren Gemischen lösen. Wasser ist ein besonders bevorzugtes

Lösungsmittel für derartige Harze mit einem OH-Gruppensubstitutionsgrad von mindestens etwa 98 %. Besonders brauchbare organische Lösungsmittel für diese und andere Harze mit hohem Substitutionsgrad sind Alkohol-Wassergemische mit einem Volumenverhältnis von Alkohol zu Wasser von mindestens 0,4 : 1, worin der Alkohol ein niederes Alkanol wie Methanol oder Äthanol ist.

D Die Wärmeempfindlichkeit der Polyvinylalkoholharze ist ein weiterer Faktor, der die Auswahl des Lösungsmittels beeinflusst. Selbstverständlich sollen beim abschließenden Trocknen der erfindungsgemäß hergestellten imprägnierten Bahnen möglichst hohe Temperaturen und/oder verminderte Drucke vermieden werden können. Daher wird bei den Ausführungsformen des Verfahrens, bei welchen ein Lösungsmittelträger zum Imprägnieren der Faserbahn verwendet wird, ein Lösungsmittel bevorzugt, das unter Normalbedingungen flüchtig ist, beispielsweise ein Lösungsmittel, dessen Siedepunkt (bei 760 mm Hg) nicht über 100°C liegt.

D Bei den Ausführungsformen, welche die Verwendung eines Lösungsmittels vorsehen, wird die Polyvinylalkoholharzlösung auf beliebig bekannte Art und Weise auf das Bahnmaterial aufgetragen. Im allgemeinen wird ein Bahnmaterial kontinuierlich (beispielsweise aufwärts, abwärts oder horizontal) an einer entsprechenden Auftragsvorrichtung für das Harz vorbeigeführt und mit dieser in Berührung gebracht. Die getränkte und beschichtete Faserbahn kann, wie bereits gesagt, bereits zu schlauchförmigen Hüllen verformt sein oder das erhaltene flächige Material wird zu einem späteren Zeitpunkt zu Hüllen, die eine Naht aufweisen, zusammengefügt. In beiden Fällen wird das aufgebrachte Polyvinyl-

alkoholcopolymer aus dem Faserbahnmaterial durch eine entsprechende Behandlung unlöslich gemacht und kann dann gegebenenfalls und wird auch vorzugsweise durch Reaktion mit einem entsprechenden Vernetzungsmittel weiter unlöslich gemacht.

Das Polyvinylalkoholharz auf den erfindungsgemäß mit Harzlösungen beschichteten und gesättigten Faserbahnmaterialien kann mit Hilfe aller geeigneten Maßnahmen in den unlöslichen Zustand überführt werden. Bevorzugt werden die Arbeitsweisen, die diese Überführungen in einen unlöslichen Zustand überwiegend durch ein Entfernen des Lösungsmittels aus der mit Harzlösung getränkten Bahn bewirken. Gemäß einer Ausführungsform wird das Lösungsmittel aus der mit Lösung getränkten Bahn entfernt, indem das getränkte Bahnmaterial durch ein Koagulierbad geführt wird, bevor das Polyvinylalkoholharz regeneriert wird. Die Zusammensetzung bevorzugter Koagulierbäder schwankt je nach dem verwendeten Harz und Lösungsmittel, umfasst aber allgemein entweder wässrige oder organische Lösungen von Säuren, Salzen und deren Gemische, beispielsweise Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und deren Gemische oder organische Flüssigkeiten (d.h. nichtlösende Verdünnungsmittel) in welchen das jeweils verwendete Harz nur teilweise löslich oder ganz unlöslich ist und die ein Koagulieren des Harzes bewirken. So sind z.B. saure hochkonzentrierte wässrige Salzlösungen, beispielsweise schwefelsäurehaltige konzentrierte Ammoniumsulfatlösungen besonders geeignet, um Polyvinylalkoholharze aus deren wässrigen Lösungen zu regenerieren. Besonders brauchbar zum Koagulieren von Polyvinylalkoholharzen aus organischen Lösungen, beispielsweise aus wässrig-alkoholischen

Lösungen sind Regenerierbäder, die ein nichtlösendes Verdünnungsmittel, beispielsweise Aceton oder Benzol enthalten, das organophiler ist als das organische Lösungsmittel.

Gemäß anderen bevorzugten Ausführungsformen, bei welchen das Bahnmateriel mit einer Harzlösung getränkt wird, wird das Unlöslichmachen des Harzes durch Verdampfen des Lösungsmittels bewirkt, insbesondere wenn für die Harzlösung unter Normalbedingungen flüchtige Lösungsmittel verwendet wurden. Polyvinylalkoholharzfilme, die flüchtige Lösungsmittel enthalten, treiben bei erhöhten Temperaturen Blasen. Dementsprechend wird das Lösungsmittel vorzugsweise bei mäßigen Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 100 - 120°C verdampft, obwohl auch höhere Temperaturen angewandt werden können, wenn die Berührungszeit kurz ist. Verminderte Drucke können auch angewandt werden, wenn dies notwendig oder wünschenswert erscheint. Jedoch kann durch Auswahl eines geeigneten flüchtigen Lösungsmittels die Anwendung eines Vakuums vermieden werden. Das harzgetränkte Bahnmateriel wird direkt oder indirekt durch Konvektionsströmung, Bestrahlung oder auf beliebig andere geeignete Weise erhitzt. Sehr zweckmäßig ist es, wenn das Bahnmateriel mit einem heißen inerten Gas, beispielsweise Luft in Berührung gebracht wird.

Beim Aufbringen des Polyvinylalkoholharzes auf das Faserbahnmateriel aus Lösungen wird vorzugsweise noch ein Vernetzungsmittel vorgesehen, das mit dem abgeschiedenen Polyvinylalkohol während dem Trocknen und Aushärten in der Wärme reagiert, so daß auf und in der Faserbahn ein Film erzeugt wird, der in Wasser unlöslich und diesem gegenüber relativ unempfindlich ist. Gemäß einer bevorzugten Arbeitsweise wird ein lösliches Vernetzungsmittel der Tränkeharzlösung zugesetzt und dann beim Trocknen des imprägnierten Materials

aktiviert. Es kann auch zunächst die Polyvinylalkoholharzlösung aufgebracht und darauf das harzhaltige Material in einem weiteren Arbeitsgang mit einer Lösung des Vernetzungsmittels besprüht, darin getränkt oder auf andere Weise damit behandelt werden, wobei dasselbe oder ein anderes Lösungsmittel als in der Harzlösung zur Anwendung kommt. Als Vernetzungsmittel kommen die üblichen Mittel in Frage, die Vernetzungen zwischen den Polyvinylalkoholmolekülen ausbilden. Beispiele für derartige Substanzen, die eine oder mehrere reaktionsfähige funktionelle Gruppen je Molekül enthalten sind Aldehyde wie Formaldehyd, Glutaraldehyd, Glyoxal u.a.m.; Polymethylolverbindungen wie wasserlösliche Formaldehyd-Amin- und Formaldehyd-Amid-Kondensationsprodukte, beispielsweise Dimethylolharnstoff, Trimethylolmelamin und flüssige Harnstoff-Formaldehydharze; Diisocyanate wie das Diisocyanat von dimerisierter Linolsäure, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) u.a.m.; Polyepoxide wie Butadiendiepoxid u.a.m.; Polyamidepichlorhydrinharz; Säurehalogenide wie Adipinsäurechlorid, Sebacinsäurechlorid u.a.m. sowie polymere Ketene z.B. das Diketen von dimerisierter Linolsäure. Die weniger reaktionsfähigen Vernetzungsmittel können im Gemisch mit der Tränkeharzlösung aufgebracht werden. Wenn stärker reaktionsfähige Vernetzungsmittel angewandt werden, so wird zunächst das Faserbahnmaterial mit der Harzlösung getränkt und dann in einem weiteren Arbeitsgang mit dem Vernetzungsmittel behandelt, vorzugsweise vor dem Trocknen und Aushärten. Falls erforderlich oder gewünscht kann ein Katalysator für das Vernetzungsmittel zugegeben werden und zwar entweder in die Harzlösung, in die Lösung des Vernetzungsmittels oder getrennt von beiden.

Bei den Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei welchen das Faserbahnmaterial mit einem

schmelz-extrudierten (schmelzgegossenen) Polyvinylalkoholharz imprägniert und beschichtet wird, werden als filmbildende Polyvinylalkoholharze vorzugsweise solche mit einem OH-Gruppensubstitutionsgrad von mindestens etwa 60 % verwendet. Falls die schmelzgießbaren Harze Carboxylgruppen enthalten, so wird ein maximaler Substitutionsgrad mit Bezug auf die funktionellen Carboxylgruppen von etwa 5 % bevorzugt, insbesondere von etwa 0,5 %. Diese Harze lassen sich leicht zu filmartigen Überzügen auf dem sich sättigenden Faserbahnmateriale extrudieren, die in das Material eindringen und schließlich in und auf dem Bahnmateriale Filme ausbilden, die die gewünschte Festigkeit und Naßfestigkeit aufweisen. Wie bereits angegeben, nehmen mit steigendem Molekulargewicht und OH-Gruppengehalt die Löslichkeit ab und die Filmfestigkeit zu. Filmbildende Harze mit einem OH-Gruppensubstitutionsgrad über etwa 95 % z.B. können, wenn sie entsprechend weichgestellt sind, zu Folien extrudiert werden, die auch ohne Vernetzung recht feuchtigkeitsbeständig sind. Wie im Falle der aus Lösungen aufgetragenen Filme werden jedoch diese oder andere schmelzextrudierten Harze durch das Vernetzen stärker und weniger empfindlich gegenüber Wasser und dementsprechend werden auch die schmelzextrudierten Harzfilme vorzugsweise vernetzt.

Andererseits können aber Polyvinylalkoholharze mit sehr hohem Molekulargewicht Schwierigkeiten bieten, da der Schmelzpunkt des Harzes mit dem Molekulargewicht ansteigt. Die bevorzugt verwendeten Polyvinylalkoholharze schmelzen unter etwa 220°C, beispielsweise im Bereich von etwa 180 bis etwa 215°C. Derartige Harze sind durch einen Polymerisationsgrad im Bereich von etwa 1 000 bis etwa

5 000 gekennzeichnet und weisen eine Viskosität in 4 %iger wässriger Lösung, gemessen wie oben angegeben, von weniger als etwa 45 cP auf. Die insbesondere bevorzugten Harze sind darüberhinaus praktisch gleichförmige Polymere, die innerhalb eines Temperaturbereiches von 10°C vollständig schmelzen.

Damit die Polyvinylalkoholharze erfindungsgemäß zu Folien extrudiert werden können, müssen sie wirksam weichgestellt sein. Die Weichstellung gestattet, daß die Harze bei Temperaturen extrudiert werden, bei welchen sie noch nicht thermisch zersetzt werden (was beispielsweise über etwa 240°C eintritt) und daß das geschmolzene Harz eine solche Viskosität aufweist, daß selbsttragende und dennoch das Faserbahnmateriale imprägnierende extrudierte Filme entstehen. Die besten Ergebnisse beim Imprägnieren werden erzielt, wenn das Polyvinylalkoholharz so weichgestellt ist, daß bei normaler Schergeschwindigkeit seine Schmelzviskosität im Bereich von etwa 100 bis etwa 1 000 P liegt.

Allgemein sind alle Verbindungen oder Gemische von Verbindungen, die eine weichmachende Wirkung auf Polyvinylalkoholharze ausüben, als Weichmacherbestandteil in den erfindungsgemäß extrudierten Harzen geeignet. Die wirksameren Weichmacher für Polyvinylalkoholharze sind feuchtigkeitsspendende wasserlösliche Monomere oder polymere Alkohole, Amine oder Amide. Einzelne Beispiele hierfür sind Glycerin, Äthylenglykol, Propylenglykol, Polyäthylenglykole und Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis zu etwa 1 000 (Triäthylenglykol, Tripropylenglykol, Carbowachs 200, Carbowachs 400, Carbowachs 600 usw.) Trimethylolpropan, Sorbit, Formamid, Harnstoff, Polyoxyäthylenäther und -ester, enthaltend



etwa 2 - 20 Mol Äthylenoxideinheiten je Molekül beispielsweise Monophenyläther von Polyoxyäthylen enthaltend 2 - 7 Äthylenoxideinheiten je Molekül (z.B. Pycals) Furfurylalkoholäther von Polyoxyäthylen enthaltend 3 - 12 Mol Äthylenoxideinheiten je Molekül und ähnliche äthoxylierte Harnstoffderivate (Nopco GS-5), Dimethylolformamid, Trimethylolpropan u.a.m.. Insbesondere werden solche Weichmacher, beispielsweise die beschriebenen Polyoxyäthylenverbindungen bevorzugt, deren Siedepunkt (bei 760 mm Hg) über etwa 220°C liegt.

Wieviel Weichmacher im einzelnen Falle zugesetzt wird, hängt in erster Linie von dem Harz und den Bedingungen beim Extrudieren ab. Allgemein werden bei zunehmendem Molekulargewicht des Harzes und bei niederen Strangpreßtemperaturen und -drucken höhere Mengen an Weichmacher benötigt. Damit die geeigneten Schmelzviskositäten im oben angegebenen Bereich erzielt werden, muß der Weichmachergehalt im Bereich von etwa 5 bis etwa 40 %, vorzugsweise von etwa 15 bis etwa 30 % liegen, bezogen auf das Gewicht des Polyvinylalkoholharzes. Der Weichmacheranteil kann auch über oder unter den angegebenen Werten liegen, vorausgesetzt, daß sich das weichgestellte Harz zu selbsttragenden, praktisch nichtklebrigen Folien extrudieren läßt.

Wegen der relativ hohen Temperaturen, die beim Extrudieren angewandt werden, soll das Harz vorzugsweise praktisch kein Wasser und andere flüchtige Substanzen enthalten. Sind derartige Substanzen in merklichen Mengen vorhanden, so verdampfen das Wasser und ähnliche flüchtige Stoffe plötzlich beim Austritt der Harzmasse aus der Düse und verursachen so Fehler in der Oberfläche der

extrudierten Folie. In den bevorzugten Ausführungsformen werden daher das Harz, der(die) Weichmacher usw. derart ausgewählt oder vorbehandelt, daß der Feuchtigkeitsanteil in dem in die Strangpresse einspeisenden Harzgemisch unter etwa 0,5 % bleibt, bezogen auf das Gesamtgewicht.

Das weichgestellte Polyvinylalkoholharz kann erfindungsgemäß auf beliebig übliche Weise erhitzt und zu einer Folie extrudiert und die Folie auf eine verstärkende Faserbahn aufgebracht werden. Die Art der Strangpreßvorrichtung ist nicht kritisch und es können beliebige für das Spritzgießen von Thermoplasten ausgebildete Vorrichtungen verwendet werden. Allgemein wird kontinuierlich gearbeitet und eine flache oder schlauchförmige Harzfolie erhalten, deren Temperatur über dem Übergangspunkt des Harzes liegt und die in innige Berührung mit einem sich sättigenden Fasermaterial gebracht wird, worauf die Temperatur des getränkten Materials verringert wird, so daß man ein mit einer kontinuierlichen einhüllenden Harzfolie getränktes und beschichtetes Faserbahnmateriel erhält. Wird das Fasermaterial zunächst zu einem Schlauch geformt und dementsprechend das Polyvinylalkoholharz als schlauchförmige Folie extrudiert, so erhält man unmittelbar schlauchförmige Hüllen. In anderen Fällen wird zunächst ein flaches Faserbahnmateriel mit einem flachextrudierten Polyvinylalkoholharzfilm beschichtet und getränkt. Die erhaltenen flachen Faserbahnen werden dann zu schlauchförmigen Hüllen verformt, wobei die nahtförmig aufeinandertreffenden Kanten mit einem Klebmittel für Polyvinylalkoholharze verklebt werden, beispielsweise mit wässrigen oder organischen Lösungen von Polyvinylalkoholharzen, Diisocyanaten, Epoxiden u.a.m..

Das Faserbahnmaterial wird mit dem spritzgegossenen Polyvinylalkohol deshalb getränkt, weil der extrudierte Polyvinylalkoholharzfilm über dem Erweichungspunkt des jeweiligen Harzes (beispielsweise 5 - 10°C über der Schmelztemperatur) gehalten wird, bis er das Faserbahnmaterial in der gewünschten Weise umhüllt hat. Ein gewisses Kühlen des extrudierten Filmes, z.B. durch In-Berührung-bringen mit kühleren fließfähigen Stoffen (beispielsweise Luft) oder kühleren Flächen (z.B. gekühlten Platten oder Walzen) wird jedoch auch vorgesehen und bevorzugt bei Ausführungsformen vorgenommen, bei welchen bei höheren Temperaturen extrudiert wird.

Der extrudierte Film muß in und auf das Faserbahnmaterial geführt werden, dies ist auf verschiedene Weise möglich. Gemäß einer Ausführungsform wird eine auf einer Stützvorrichtung aufliegende endlose Faserbahn unmittelbar an der Spritzdüse vorbeigeführt, aus der der Harzfilm austritt. Das Polyvinylalkoholharz wird unter ausreichendem Druck, damit es in der gewünschten Weise eindringt, unmittelbar auf die Bahn extrudiert. Diese Arbeitsweise wird z.B. angewandt, um bereits schlauchförmig geformtes Fasermaterial zu tränken und zu beschichten, wobei man dann unmittelbar die schlauchförmige Hülle erhält.

Bei einer anderen Ausführungsform tritt das Polyvinylharz in einer gewissen Entfernung von dem Faserbahnmaterial aus, Faserbahnmaterial und erweichte Harzfolie werden dann zusammengeführt, so daß ihre Flächen in Berührung miteinander kommen, worauf dann ausreichend Druck auf beide ausgeübt wird, indem beispielsweise die miteinander in Berührung stehende Bahn und Folie durch eine entsprechend enge Öffnung zwischen zwei starren Körpern (beispielsweise durch den Spalt von zwei gegenläufigen Walzen) geführt wird, um den Harzfilm in und durch das Faserbahnmaterial

hindurchzupressen. Diese Arbeitsweise wird allgemein zur Herstellung von flächigem Material angewandt, das dann schlauchförmig verformt, aber auch unmittelbar zum Einschlagen und Verpacken von Lebensmitteln verwendet werden kann.

Bei der Durchführung der soeben beschriebenen Arbeitsweisen kann ein in der USA-Patentschrift 2 958 364 beschriebenes Verfahren abgewandelt werden. Danach wird ein Faserbahnmateriel zu einem Schlauch verformt und in eine gestützte, an ihren Enden offene, im allgemeinen zylindrische starre Form eingeführt. Im Inneren dieses Schlauches wird mit Hilfe üblicher kombinierter Spritz-Blasverfahren ein schlauchförmiger Film aus Polyvinylalkoholharz gebildet. Das Eindringen des Harzfilemes in das Faserbahnmateriel wird durch Anwendung von Druck bewirkt, indem beispielsweise der Innendruck der blasgeformten Harzblase durch Druckluft, deren Druck variiert werden kann, ausreichend hoch gehalten wird.

Nachdem ein Fasermateriel mit dem spritzgegossenen Harz nach diesem Verfahren getränkt worden ist, wird das Polyvinylalkoholharz auf Temperaturen unterhalb der Glasktemperatur des Harzes gekühlt, um es in Form eines kontinuierlichen, das verstärkende Material einhüllenden Film zu verfestigen (d.h. unlöslich zu machen). Die Geschwindigkeit, mit welcher das in und auf dem Fasermateriel aufgebrachte Harz abgekühlt wird, kann schwanken. Sie muß aber ausreichend groß sein und es muß schnell genug nach dem in Berührung bringen des Bahnmateriels mit dem heißen Harz gekühlt werden, um eine unerwünschte thermische Änderung des Bahnmateriels zu vermeiden.

Das abgeschiedene Harz kann auf beliebige Weise direkt oder indirekt gekühlt werden, beispielsweise mit inerten Kühlmitteln wie Luft oder Wasser, gekühlten Flächen, durch das Bahnmateriel selbst sowie durch Kombinationen dieser Maßnahmen. Das Kühlen des getränkten Fasermaterials kann in derselben Zone erfolgen, in der das Material mit dem extrudierten Film getränkt wird oder in einer anderen. Gemäß einer bevorzugten Arbeitsweise werden gekühlte Flächen verwendet, um das Faserbahnmateriel während dem Tränken mit dem Harzfilm zu stützen oder zu pressen, so daß das Kühlen des Harzes gleichzeitig mit dem Tränken des Fasermaterials mit dem Harzfilm erfolgt.

Wie bereits oben angegeben, werden die erfindungsgemäß mit Polyvinylalkoholharz getränkten Faserbahnmaterielen noch mit einem Vernetzungsmittel behandelt, das während dem autogenen oder Wärmehärten des beschichteten und getränkten Materials mit dem Polyvinylalkoholharz reagiert und dieses vernetzt, so daß der Film auf und in dem Faserbahnmateriel noch unlöslicher und weniger empfindlich gegenüber Wasser und anderen Lösungsmitteln wird. Das gegebenenfalls angewandte Vernetzungsmittel kann auf beliebige Weise aufgebracht werden. Sehr zweckmäßig ist die Verwendung einer wässrigen oder organischen Lösung des Vernetzungsmittels, die vor oder nach dem Tränken mit dem Harz und vor oder nach dem Kühlen des Harzfilmes durch Sprühen, Tauchen oder auf andere geeignete Weise aufgebracht wird. Ein langsam reagierendes Vernetzungsmittel, beispielsweise ein Epoxyharz kann auch der Harzbeschickung der Spritzgußmaschine zugesetzt werden und nach dem Tränken des Faserbahnmaterials mit der Harzmasse aktiviert werden, indem das getränkte Fasermateriel mit einem entsprechenden Katalysator oder Beschleuniger (beispielsweise Ammoniak für ein Epoxid) in Berührung gebracht wird.

Als Vernetzungsmittel kommen bei diesen Ausführungsformen, bei welchen spritzgegossenes Harz auf das Faserbahnmateri al aufgebracht wird, alle bi- oder polyfunktionellen Mittel, die Vernetzungen zwischen den Molekülen des Polyvinylalkoholharzes ausbilden können, in Frage, die weiter oben bereits im Zusammenhang mit dem Aufbringen des Harzes aus einer Lösung beschrieben wurden. Soweit erforderlich oder erwünscht, kann ein Katalysator, ein Beschleuniger o.ä.m. für das Vernetzungsmittel zugesetzt werden, und zwar entweder unmittelbar der Harzschmelze, dem Vernetzungsmittel oder unabhängig von beiden. Nach dem Aufbringen des Vernetzungsmittels und gegebenenfalls des Beschleunigers auf dem Harzfilm oder nach dem Aktivieren der Kombination aus Vernetzungsmittel und Beschleuniger wird das Produkt gehärtet, um die Vernetzungen einzuführen und das Harz unlöslich zu machen. Zwar kann häufig bereits bei Raumtemperatur wirksam gehärtet werden, vorzugsweise wird aber Wärme angewandt, um diesen Arbeitsgang zu verkürzen. Das Erwärmen ist auch zweckmäßig, um einen nahtgebenden Kleber zu härten, falls dieser zur Anwendung kam, oder um Lösungsmittel zu entfernen, die im Zusammenhang mit Klebern, Vernetzungsmitteln u.a.m. verwendet wurden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Hüllen werden vorzugsweise sich sättigende Bahnen aus langen Hanffasern, die mit einem entsprechenden Mittel zur Erhöhung der Maßfestigkeit, beispielsweise Regeneratcellulose oder einem unlöslich gemachten Polyvinylalkoholharz mit hohem Substitutionsgrad von z.B. über etwa 80 %\* verwendet. Andere nichtgewebte Bahnen wie Yoshino Papier, Reispapier, Papier hergestellt aus Polyvinylalkoholharzfasern, Hanf, Rayon, Baumwolle und Nylon sowie gewebte Erzeugnisse wie Gaze, Marquissette, Filtergaze, Organdy und Voile können Verwendung finden. Selbstverständlich sind all diese Faserbahnmaterialien im

\* verbunden sind,

- 22 -

Handel erhältlich. Das Langfaser-Hanfpapier (Dexstar paper) wird allgemein bevorzugt wegen seiner hohen Festigkeit, leichten Handhabung sowie aus wirtschaftlichen Gründen.

zeigt  
Fig. 2 der beigefügten Zeichnung/schematisch eine Vorrichtung, mit der erfindungsgemäß ein Faserbahnmaterial mit einer Lösung eines Polyvinylalkoholharzes beschichtet und/oder getränkt werden und dieses unmittelbar zu einer Faserhülle geformt werden kann.

Eine Papierbahn 11, vorzugsweise von der Art wie sie in der USA-Patentschrift 2 045 349 beschrieben wird, und zwar ein Langfaser-Hanfpapier, das je nach der gewünschten Größe und dem Gewicht der herzustellenden Hülle 20,4 - 27,2 g/ m<sup>2</sup> wiegt, wird von der Vorratsrolle 12 über Führungsrollen 13 und 14 und um Schablonen 15 und 16 abgezogen, die das Papier in die gewünschte Schlauchform bringen. Der Papierschlauch wird dann abwärts über eine starre Form 17 gezogen. Diese starre Form 17, vorzugsweise ein hohles Metallrohr, beispielsweise ein Stahlrohr mit einem Außendurchmesser von 5 - 17,8 cm (2 - 7 inc.) je nach dem gewünschten Durchmesser der herzustellenden Hülle, kann beliebig geeignet lang sein, zweckmäßigerweise etwa 9,15 m (30 feet) und wie gezeigt von einer geeigneten Stütze, beispielsweise einem I-Träger 18 o.ä. herabhängen. Die jetzt schlauchförmige Papierbahn 11 wird über die starre Form 17 nach unten gezogen, durch einen formgebenden Ring 19, der vorzugsweise ein Metallring ist, dessen Innendurchmesser nur wenig breiter ist als der Durchmesser der zu einem Schlauch

geformten Papierbahn, die hindurchgezogen wird und der die Aufgabe hat, das Papier in dieser Schlauchform zu halten, bis es die Beschichtungsvorrichtung 20 erreicht. Diese ist ein hohler ringförmiger Körper aus Metall oder einem ähnlichen Werkstoff mit einer ringförmigen Öffnung 21 konzentrisch zum Innendurchmesser angeordnet, durch die eine in der Kammer der Vorrichtung 20 unter Druck gehaltene wässrige oder organische Polyvinylalkohollösung auf die Außenfläche des sich abwärts bewegendes Papierschlaches aufgebracht wird, um diesen gleichmäßig zu tränken und zu beschichten. Die Polyvinylalkohollösung wird in einem Mischtank bereitet und in einem Vorratstank gehalten, von dem aus sie der Vorrichtung 20, wie schematisch angegeben, zugeführt wird.

Eine Manschette 33 aus Metall oder einem ähnlichen Werkstoff ist auf die starre Form 17 aufgezogen und bewirkt ein mehr gleichmäßiges Aufbringen der Polyvinylalkohollösung durch die Öffnung 21, während der Papierschlach 11 daran vorbei nach unten gleitet. Eine Anzahl von Gleitringen 22, die auf die starre Form 17 in geeigneten Abständen, beispielsweise von 90 cm (3 feet) aufgezogen sind und aus Metall oder ähnlichem bestehen, bewirken, daß die Innenseite des mit Polyvinylalkoholharz beschichteten und getränkten Papierschlaches nicht mit der Außenwand der starren Form 17 in Berührung kommt, während der Schlauch nach unten abgezogen wird.

Bei dieser in Fig. 2 gezeigten Ausführungsform erstreckt sich die starre Form 17 durch eine Trockenkammer 23. Die Trockenkammer 23 weist einen Einlaß 24 für heiße Luft auf, durch den Luft aus dem Lufterhitzer 25 mit Hilfe eines



starken Gebläses oder einer starken Pumpe 26 gedrückt wird. In der Trockenkammer 23 wird die mit Polyvinylalkoholharz beschichtete und getränkte Faserhülle schnell vorge-trocknet.

Am unteren Ende der Trockenkammer 23 fällt die getrocknete Faserhülle zusammen und wird\*am Eingang 28 angeordneten Walzen 27 in den Trockner 29 geführt. Am Ausgang 30 des Trockners 29 befindet sich ein weiteres Walzenpaar 31. Die Walzenpaare 27 und 31 wirken so, daß eine Luftblase in der Hülle eingefangen wird, damit diese im aufgeblasenen Zustand getrocknet und dadurch am Schrumpfen gehindert wird. Dem Trockner 29 kann die Heißluft aus einem nichtgezeigten Zwei-Kammer-Luftvor erwärmer oder aus dem Luftvor erwärmer 25, wie durch die gestrichelte Linie angegeben, zugeführt werden. Bei der Herstellung der Hüllen gemäß dieser Ausführungsform wird der mit Polyvinylalkoholharz getränkte Faserschlauch gründlich in der Trockenkammer 23 getrocknet und im Trockner 29 gehärtet. Die Hülle wird dann bis zu dem gewünschten Feuchtigkeitsgehalt wieder angefeuchtet, indem entweder am Ausgang des Trockners 29 feuchte Luft zugeführt oder die Hülle nach dem Austritt aus dem Trockner 29 unter die Feuchtigkeit ausgleichenden Bedingungen gelagert wird. Das in den Trockenkammern 23 und 29 aus der Hülle verdampfte Lösungsmittel kann gegebenenfalls in der schematisch angegebenen Lösungsmittel-Rückgewinnungsanlage kondensiert und erneut in Umlauf gebracht werden.

Fig. 3 zeigt schematisch eine andere Ausführungsform für das Beschichten und Tränken eines Faserbahnmaterials mit einer Polyvinylalkohollösung und unmittelbare Verformen zu einer Faserhülle. Die hier gezeigte Anlage gleicht im Hinblick auf die Verformung der Papierbahn zu einem Schlauch und das Beschichten und Tränken mit Harzlösung der in Fig. 2 gezeigten Vorrichtung und dementsprechend werden

\* zwischen

- 25 -

009820/1885

BAD ORIGINAL

gleiche Bauteile der beiden Vorrichtungen mit denselben Ziffern bezeichnet.

In Fig. 3 wird ebenso wie in Fig. 2 eine Papierbahn 11, vorzugsweise ein Langfaser-Manfpapier von der Vorratsrolle 12 abgezogen, um die Schablonen 15 und 16 herum zu einem Schlauch geformt, über eine starre Form 17 abwärts gezogen und durch die Beschichtungs<sup>richtung</sup>vor/20 hindurch, in der eine wässrige oder organische Polyvinylalkohollösung auf die Außenfläche des abwärtsgleitenden Papierschlauches aufgebracht wird und diesen gleichmäßig beschichtet.

In Fig. 3 erstreckt sich die starre Form 17 in einen Behälter 123 hinein, der ein Koagulierbad 124 aufnimmt, beispielsweise eine wässrige oder organische Badflüssigkeit, die in der zum Koagulieren erforderlichen Konzentration eine Säure, ein Salz oder eine organische, das Harz nichtlösende Flüssigkeit enthält, damit in und auf dem Faserbahnmaterial ein Polyvinylalkoholharzfilm regeneriert und verfestigt wird. Die starre Form 17 kann mit einem Einlaßrohr oder einer Leitung 125 und mit einem Auslaßrohr oder einer Leitung 126 verbunden sein, damit die Koagulierflüssigkeit im Inneren der gebildeten schlauchförmigen Hülle zirkulieren kann. Die Strömungsgeschwindigkeit im Inneren der Hülle wird so bemessen, daß der Flüssigkeitsspiegel im Inneren der gebildeten Hülle etwa gleich ist dem Spiegel der Badflüssigkeit 124 im Behälter 123.

Am Boden des Behälters 123 ist eine Rolle 127 angeordnet. Die Hülle fällt im unteren Teil des Behälters 123 zusammen und wird um die Rolle 127 aus dem Koagulier- und Regenerierbad hinausgeführt. Die Hülle 128 (im Unterschied

zu dem unbehandelten Papier 11 zu Beginn des Verfahrens) wird über eine Reihe von Umlenkrollen geführt und durchläuft eine Reihe von Behandlungsbädern. Die Behälter 130 und 140, durch die die Hülle zunächst geführt wird, enthalten zusätzliche Koagulierbadflüssigkeit 131 und 141, um das Harz in der Hülle vollständig unlöslich zu machen. Aus dem Behälter 140 gelangt die Hülle in den Behälter 150, der Waschflüssigkeit 151 enthält und in dem Koagulierbadflüssigkeit und gegebenenfalls vorhandene Nebenprodukte aus der Hülle ausgewaschen werden. Im Behälter 160 wird die Hülle mit einem Bad 161 in Berührung gebracht, das einen Weichmacher beispielsweise Glycerin und ein Vernetzungsmittel beispielsweise Formaldehyd für den Polyvinylalkoholharzfilm enthält. Darauf wird die Hülle über Umlenkrollen aus dem Behälter 160 zum Eingang des Trockners 154 geführt, wo sie zwischen einem Walzenpaar 155 und 156 hindurchläuft, das zusammen mit dem Walzenpaar 158 und 159 am Ausgang des Trockners in der Hülle eine große Luftblase eingefangen hält, so daß sie Hülle im aufgeblasenen Zustand ohne übermäßig zu schrumpfen, getrocknet werden kann. Im Trockner 154 wird die Hülle mit Heißluft getrocknet, die aus dem Luftvorwärmer 170 mit der Pumpe 172 durch die Leitung 171 gedrückt wird. Die aus dem Trockner 154 abgezogene Hülle wird dann auf nichtgezeigten Rollen aufgewickelt.

Die in Fig. 2 und 3 gezeigten Vorrichtungen für die Herstellung von Hüllen durch Tränken und Beschichten mit einer Polyvinylalkoholharzlösung bieten den Vorteil, daß die für die Herstellung von Cellulosefaserhüllen gebräuchlichen Apparaturen und Anordnungen verwendet werden können. Die in den Fig. 4 - 9 gezeigten Vorrichtungen und Arbeitsweisen hingegen bieten den Vorteil, daß schneller gearbeitet werden kann. Die Fig. 4 - 9 zeigen verschiedene Aus-

führungsformen von Auftragsmaschinen für flaches Bahnmateri-  
al, mit denen ein sich sättigendes Faserbahnmateri-  
al mit einer Polyvinylalkoholharzlösung beschichtet  
und getränkt und anschließend getrocknet wird. In jedem  
Falle wird das beschichtete Bahnmateri- al unmittelbar nach  
dem Trocknen oder nach einer gewissen Lagerzeit zurecht  
geschnitten und zu schlauchförmigen Hüllen verarbeitet un-  
ter Verwendung einer gebräuchlichen Vorrichtung für die  
Formgebung und das Schließen der Längsnaht. Hierzu kann  
jeder übliche Kleber für Polyvinylalkoholharzfilme Ver-  
wendung finden. Derartige Kleber sind geschmolzene weich-  
gestellte Polyvinylalkoholharze mit hohem OH-Gruppen  
Substitutionsgrad von z.B. über etwa 80 %, wässrige oder  
organische Lösungen von Polyvinylalkoholharzen oder Reak-  
tionskleber wie Isocyanate, Epoxyharze oder ähnliche Kleber  
in Form von wässrigen oder organischen Lösungen von di-  
oder polyfunktionellen Stoffen, wie bereits weiter oben an-  
gegeben, die Polyvinylalkoholharze vernetzen.

Fig. 4 zeigt eine Vorrichtung mit dem Abstreifmesser  
über einer Auftragswalze. Ein Faserbahnmateri- al 235, vor-  
zugsweise ein langfaseriges Hanfpapier oder ein anderes sich  
sättigendes Material wird über die Auftragswalze 236 ge-  
zogen. Eine viskose Polyvinylalkohollösung wird auf die  
Außenfläche der Bahn aufgebracht, wie bei 238 gezeigt und  
mit dem Abstreifmesser 237 verteilt und dosiert. Die so  
erhaltene beschichtete und getränkte Bahn durchläuft den  
Trockner 239, in welchem das Polyvinylalkoholharz gründ-  
lich vorgetrocknet und gehärtet wird. Zur Herstellung des  
Feuchtigkeitsgleichgewichtes kann in einem bestimmten Teil  
des Austrittsendes Feuchtigkeit eingeführt werden oder  
es wird das beschichtete, getrocknete und gehärtete Bahn-  
materi- al nach dem Austritt aus dem Trockner 239 in einem  
weiteren Arbeitsgang mit Feuchtigkeit behandelt, bevor es

dann aufgewickelt wird.

Fig. 5 zeigt eine Streichmaschine mit        Lufträkel. Das Faserbahnmateriel 240 wird über eine Auflage 241 und die Leitrolle 242 geführt. Ein Lufträkel 243 befindet sich zwischen der Auflage 241 und der Leitrolle 242 und dosiert die viskose Polyvinylalkoholharzlösung-244 auf dem Bahnmateriel 240. Das fertig beschichtete und getränkte Bahnmateriel 240 wird dann durch den Trockner 245 geführt, in welchem das Harz gründlich zu einem Film getrocknet, gehärtet und vorzugsweise sein Feuchtigkeitsgleichgewicht wieder hergestellt wird. Gegebenenfalls kann die Wiederherstellung des Feuchtigkeitsgleichgewichtes in einem eigenen Arbeitsgang nach dem Verlassen des Trockners erfolgen. Das Lufträkel kann bei nichtgewebten Bahnmaterialien nur langsam betrieben werden, wegen der relativ geringen Naßfestigkeit des Bahnmaterials. Diese Aufstreichvorrichtung ist daher geeigneter für gewebte Erzeugnisse oder für nichtgewebte Materialien, die zuvor mit einem Zusatz zur Erhöhung der Naßfestigkeit beschwert worden sind.

Fig. 6 zeigt eine abgewandelte Form des Luftrakels, bekannt als Gummituch-Streichmaschine. Mit dieser Vorrichtung lassen sich nichtgewebte Materialien mit höherer Geschwindigkeit beschichten und tränken, da das Bahnmateriel an der Stelle, an der das Beschichtungsmateriel aufgebracht und mit dem Lufträkel verteilt wird, unterstützt wird. In Fig. 6 wird das ungewebte sich sättigende Bahnmateriel 246 über die Leitrolle 247 zugeführt. Die Vorrichtung umfasst eine Leitrolle 248 und eine Antriebsrolle 249 über die ein kontinuierliches Tuch 250 läuft, auf dem das zu beschichtende Bahnmateriel aufliegt. Das Bahnmateriel 246 wird von dem Tuch 250 an dem Punkt unterstützt, an dem eine viskose Polyvinylalkoholharzlösung 252 aufgebracht und mit dem Abstreifmesser 251 dosiert wird. Das beschichtete und getränkte

Bahnmaterial wird dann durch den Trockner 253 geführt, wo es getrocknet, gehärtet und vorzugsweise sein Feuchtigkeitsgleichgewicht hergestellt wird. Gegebenenfalls kann die Wiederherstellung des Feuchtigkeitsgleichgewichtes in einem eigenen Arbeitsgang nach dem Verlassen des Trockners erfolgen.

Fig. 7 zeigt eine übliche Drei-Walzenauftragsmaschine, wobei hier gleichsinnig laufende Walzen verwendet werden, um eine Polyvinylalkoholharzlösung auf ein Faserbahnmaterial aufzubringen. In dieser Auftragsmaschine wird das Faserbahnmaterial 254 über eine Stützwalze 255 geführt, die für eine vertikale Einstellung sorgt, um die Dicke der aufgetragenen Beschichtung zu steuern. Anliegend an die Stütz- oder Leitwalze 255 sind die Übertragungs- oder Verteilwalze 256 und die Auftragswalze 257 angeordnet, die mit variierbarer Geschwindigkeit laufen; die Auftragswalze 257 ist vorzugsweise mit einer Mikrometervorrichtung versehen, um die Dicke des Filmes zu steuern. Außerdem sind die Auftragswalze 257 und die Übertragungswalze 256 mit Abnehmermesser 259 und 260 versehen. Die viskose Beschichtungslösung wird zwischen den Walzen 256 und 257 zugegeben, wie bei 258 gezeigt. In dieser Vorrichtung wird das Beschichtungsmaterial 258 in einer bestimmten Dicke auf die Übertragungswalze 246 aufgebracht, die Dicke wird durch die Auftragswalze 257 gesteuert. Von der Übertragungswalze 256 gelangt das Beschichtungsmaterial auf die Bahn 254, die dann in den Trockner 261 geführt wird. Hier wird das beschichtete und getränkte Bahnmaterial gründlich getrocknet und gehärtet und vorzugsweise wird auch hier das Feuchtigkeitsgleichgewicht wieder hergestellt. Gegebenenfalls kann das Feuchtigkeitsgleichgewicht aber

auch in einem weiteren, dem Trockner nachgeschalteten Arbeitsgang erfolgt.

Fig. 8 zeigt eine übliche gleichsinnig laufende Vier-Walzenauftragsmaschine <sup>auch als</sup> "Contracoater" bekannt, mit der ebenfalls erfindungsgemäß Polyvinylalkoholharzlösungen auf Faserbahnmaterialien aufgebracht werden können. Das Faserbahnmaterial 262 wird über eine Leitrolle 263 und um die Übertragungswalze 264 geführt. Die Vorrichtung umfasst einen Behälter 265 für die Beschichtungslösung 266, beispielsweise eine viskose wässrige oder organische Polyvinylalkoholharzlösung. Eine Auftragwalze 267 nimmt die Beschichtungslösung 266 auf und überträgt sie auf die Übertragungswalze 268. Anliegend an die Übertragungswalze 268 ist eine Dosierwalze 269 angeordnet, die die Dicke der Filmschicht auf der Übertragungswalze 268, die auf das Faserbahnmaterial 262 gelangt, steuert. Die Oberfläche der Dosierwalze 269 wird mit einem Abnehmer-Messer 270 gesäubert. Das durch die Übertragungswalze 268 beschichtete Bahnmaterial wird dann in den Trockner 271 geführt, wo es gründlich getrocknet und gehärtet und vorzugsweise auch sein Feuchtigkeitsgleichgewicht wieder hergestellt wird. Gegebenenfalls kann die Wiederherstellung des Feuchtigkeitsgleichgewichtes in dem mit gehärtetem Polyvinylalkoholharz getränkten und beschichteten Bahnmaterial auch in einem nachgeschalteten eigenen Arbeitsgang erfolgen.

Fig. 9 zeigt eine Drei-Walzenauftragsmaschine mit direktem Auftrag. Hier wird das Faserbahnmaterial 272 über die Leitrolle 273 und um die Förderwalze 274 geführt. Die Vorrichtung umfasst einen Behälter 275, in welchem sich die Beschichtungslösung 276, beispielsweise eine viskose wässrige

oder organische Polyvinylalkoholharzlösung befindet. Die Auftragswalze 277 taucht in die Beschichtungslösung 276 ein und überträgt beim Rotieren die Beschichtungslösung auf die Übertragungswalze 278, von wo aus sie auf die Oberfläche des Bahnmaterials 272 gelangt, während dieses um die Förderwalze 274 läuft. Das erhaltene beschichtete und getränkte Bahnmaterial wird durch den Trockner 279 geführt, wo es gründlich getrocknet und gehärtet und vorzugsweise auch sein Feuchtigkeitsgleichgewicht wieder hergestellt wird. Gegebenenfalls kann das Wiederherstellen des Feuchtigkeitsgleichgewichtes in einem gesonderten, nachgeschalteten Arbeitsgang erfolgen.

Fig. 10 zeigt eine Vorrichtung zum Beschichten und Tränken eines Faserbahnmaterials mit Schmelzextrudiertem (spritzgegossenem) Polyvinylalkoholharz und unmittelbaren Verformen desselben zu einer Faserhülle gemäß der Erfindung.

In Fig. 10 wird wie in einigen der bisher beschriebenen Ausführungsformen, eine Papierbahn 11 von der Vorratsrolle 12 über die Umlenkrollen 13 und 14 abgezogen und um die Schablonen 15 und 16 geführt, die zusammenwirken und die Papierbahn zu einem Schlauch verformen. Der Papierschlauch läuft dann abwärts und wird in seinem Inneren von einer starren Form 17 gestützt und geführt. Die starre Form 17 ist vorzugsweise ein hohles Metallrohr, beispielsweise ein Stahlrohr, dessen Außendurchmesser geringfügig kleiner ist als der gewünschte Hüllendurchmesser, beispielsweise 5 - 17,8 cm (2 - 7 inch.). Die Länge der starren Form 17 ist derart bemessen, beispielsweise auf 3 - 4,5 m (10 - 15 feet) dass die Hülle während der formgebenden Arbeitsgänge und während das Harz in dem Film sich orientiert nicht in unerwünschter Weise zusammenfällt und



schrumpft. Die starre Form 17 wird zweckmäßigerweise von einem Träger gehalten, in vorliegendem Falle von einem I-Träger 18. Der Papierschlauch 11 läuft abwärts über die starre Form 17 durch einen ringförmigen Körper 19 und durch die Spritzgußvorrichtung 320. Der Außendurchmesser des ringförmigen Körpers 19, der üblicherweise aus Metall besteht, ist wenig größer, als der Durchmesser des Papierschlauches und hat die Aufgabe, die Papierbahn in der Schlauchform zu halten, bis es in die Spritzgußvorrichtung 320 gelangt.

Die Spritzgußvorrichtung 320 besteht allgemein aus einem hier nur schematisch angegebenen Körper, in welchem das plastifizierte eingebrachte Harz mit entsprechenden Mitteln, beispielsweise einer rotierenden eingängigen Schnecke mit konstanter Ganghöhe gefördert und in einer oder mehreren Stufen über seine Schmelztemperatur hinaus erhitzt wird. An dem dem Papierschlauch benachbarten Ende ist der Düsenteil der Spritzvorrichtung 320 als Ring ausgebildet, durch den der Papierschlauch hindurchläuft. Ein kontinuierlicher schlauchförmiger Harzfilm tritt aus einer auf der Innenseite 321 des Ringes der Spritzgußvorrichtung 320 umlaufenden ringförmigen Öffnung 322 aus. In manchen Fällen kann die Temperatur des austretenden Harzes genauer reguliert werden durch zusätzliches Erwärmen oder Kühlen des Harzes unmittelbar an der Düsenöffnung 322, beispielsweise an der Ringfläche 321 mit Hilfe üblicher Wärmeaustauschmittel, z.B. eingebetteten Spulen und ähnlichem, die hier nicht gezeigt sind. Das spritzgegossene Harz ist fließfähig, d.h. seine Temperatur liegt über der Einfrier- oder Glasktemperatur und es tritt aus der Spritzgußvorrichtung 320 unter ausreichendem Druck

auf die Oberfläche des Papierschlauchs aus, um das Faserbahnmaterial mit einem kontinuierlichen Film aus Polyvinylalkoholharz zu tränken und zu beschichten.

Der Tränk- und Beschichtungsvorgang wird noch dadurch unterstützt, daß das schlauchförmige Material in dem Bereich der unmittelbaren Nachbarschaft zur Spritzgießvorrichtung 320 von innen zusätzlich durch eine ringförmige Manschette 339 unterlegt ist, deren Durchmesser geringfügig größer ist als der gewünschte Durchmesser der Hülle und die um die starre Form 17 herum aufgeschrumpft oder auf andere Weise fest mit dieser verbunden ist. Eine Reihe von Gleitringen 323, die in entsprechenden Abständen, z.B. von 90 cm (3 feet) ebenfalls auf der starren Form 17 befestigt, beispielsweise aufgeschrumpft sind bewirken, daß die Innenseite der getränkten und beschichteten Schlauchbahn nicht mit der starren Form 17 in Berührung kommt, bevor das Harz ausreichend fest geworden ist.

Die mit Polyvinylalkoholharz getränkte und beschichtete Schlauchbahn wird dann in einer Kühlkammer 324 gekühlt. Als Kühlmedium dient Luft, die aus einem Luftkühler 326 durch die Leitung 325 unter der Einwirkung des Gebläses 327 in die Kühlkammer 324 eintritt. Das Abkühlen in der Kammer 324 bewirkt zweierlei: Einmal wird verhindert, daß das Faserbahnmaterial durch die aus dem aufgebracht Harz ausströmende Hitze zerstört wird. Zum zweiten wird die Temperatur des aufgebracht Harzfilmes unter die Einfrier- oder Glasktemperatur gesenkt, so daß das aufgebrachte Harz hart wird.

Die starre Form 17 erstreckt sich in einen Behälter 328, der eine Lösung 329 eines Vernetzungsmittels wie Formaldehyd enthält. Im Behälter 328 nimmt das schlauch-

förmige Bahnmateriale ausreichend Vernetzungsmittel auf, um das Harz in der Hülle beim anschließenden Aushärten ausreichend unlöslich zu machen. Die Lösung 329 kann gegebenenfalls zusätzlich noch andere Stoffe enthalten, mit denen der Harzfilm getränkt werden soll, beispielsweise Beschleuniger für das Vernetzungsmittel, zusätzliche Mengen an Weichmacher, Farbstoffe, Antioxydantien u.a.m..

Die schlauchförmige Hülle wird dann flach um eine Rolle 330 am Boden des Behälters 328 und die jetzt flache Bahn 331 über eine Reihe von Leitrollen in die Trocken- und Aushärtekammer 333 geführt. In der Trockenkammer 333 wird die Hülle wieder aufgeblasen und mit Hilfe der Walzenpaare 334 und 335 am Eingang und 337 und 338 am Ausgang der Trockenkammer im aufgeblasenen Zustand gehalten, damit sie gleichmäßig aushärtet und nicht schrumpft. In dem Trockner 333 wird die Hülle entweder direkt z.B. mit Heißluft oder indirekt z.B. durch Bestrahlung ausreichend erhitzt, damit der Polyvinylalkoholharzfilm vernetzt und unlöslich wird und somit das fertige Produkt entsteht.

Bei der in Fig. 11 gezeigten Vorrichtung und Arbeitsweise wird ein filmbildendes und spritzgießbares Polyvinylalkoholharz mit einem Weichmacher vermischt und dann in üblicher Weise zu einer praktisch flachen Harzfolie 342 spritzgegossen. Eine Bahn aus sich sättigenden Papierfasern 341 wird von einer Vorratsrolle 340 abgewickelt und in flächige Berührung mit der Harzfolie 342 gebracht. Die Harzfolie 342 ist an diesem Punkt bereits etwas abgekühlt, ihre Temperatur liegt aber noch über der Einfrier- oder Glasktemperatur des Harzgemisches und die Folie ist daher noch verformbar. Das verstärkende Bahnmateriale 341 und die Harzfolie 342 werden dann zusammen zwischen zwei Walzen 343 und 344 hindurchgeführt, die auf das Bahn-Filmlaminat ausreichend Druck

ausüben, damit das Polyvinylalkoholharz in die Poren des verstärkenden Fasermaterials eindringt, so daß in der aus dem Spalt austretenden Bahn 345 die verstärkende Fasereinlage vollständig und durchgehend mit Polyvinylalkoholharz getränkt und beschichtet ist. Eine der beiden Walzen 343 und 344 oder beide werden mit üblichen, nicht gezeigten Mitteln gekühlt, so daß gleichzeitig mit dem Tränken das gewünschte Kühlen des Polyvinylalkoholharzes erfolgt, um das Faserbahnmateriale zu schützen und den eingedrungenen Harzfilm zu verfestigen.

Die mit Harz verstärkte Folie 345 wird dann mit einer Schneidvorrichtung in der für die Hüllenherstellung gewünschten Breite zugeschnitten; die Abfälle werden mit geeigneten Mitteln entfernt, in vorliegendem Falle beim Führen über ein Paar umlenkender Leitrollen 349 und 350. Die zugeschnittene harzverstärkte Folie 348 wird dann durch den Behälter 351 geführt, der ein Bad 352 mit einem Vernetzungsmittel und anderen Zusätzen, die in der fertiggestellten Hülle enthalten sein sollen, aufnimmt.

Die faserverstärkte Folie 348 wird mit Hilfe der Umlenkwalzen 353 und 354 aus dem Bad heraus und über die Schablone 355 geführt, die in der üblichen Weise ausgebildet ist, um die Folie 348 zu einem Schlauch zu falten und zu formen. An der Oberseite der Schablone 355 befindet sich eine Aufbringvorrichtung 357 für einen üblichen Kleber, mit welchem der Kleber 356 auf die sich überlappenden Kanten der zu einem Schlauch verformten Folie aufgebracht wird. Bei diesem Arbeitsgang wird so eine Hülle 358 gebildet, die eine längsverlaufende und mit Kleber verschlossene Naht aufweist.

Die abschließende Behandlung der Hülle erfolgt in dem Trockner 359 in welchem die Hülle einer Hitzehärtbehandlung unterworfen wird, während welcher das Poly-

vinylalkoholharz vollständig vernetzt und der Kleber aushärtet. Um eine maximale Wirksamkeit und gleichmäßige Ergebnisse zu erzielen, kann die Hülle während des Durchgangs durch den Hitzehärter 359 im aufgeblasenen Zustand gehalten werden, wobei durch Zusammenwirken der Walzenpaare 360 und 361 vor dem Eintritt sowie 363 und 364 nach dem Austritt aus Kammer eine Luftblase in der Hülle eingefangen gehalten wird. Wird zum Verschließen der Hüllennaht ein langsam wirkender Kleber 356 verwendet, so sollte selbstverständlich das Aufblasen der Hülle unterbleiben, damit die Naht nicht aufgeht. Diese Schwierigkeit kann außer durch die Verwendung von schnellwirkenden Klebern dadurch vermieden werden, daß zunächst nach der Formgebung und dem Schließen der Naht der Kleber in einem eigenen Arbeitsgang gehärtet und dann erst das Vernetzungsmittel aufgebracht und/oder ausgehärtet wird.

Die verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung werden nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

In diesem Beispiel wird die Herstellung einer Faserhülle durch Imprägnieren und Beschichten eines Faserpapierschlauches mit einer wäßrigen Polyvinylalkoholharzlösung und anschließendes Verdampfen des Wassers aus dem getränkten Material beschrieben.

Es wurde eine wäßrige 10%ige Lösung eines Polyvinylalkohol-Polyvinylacetatcopolymeren mit einem OH-Gruppengehalt von 99,5 % und einem Polymerisations-

- 37 -

grad von etwa 1600 hergestellt. Das Copolymer wurde in dem Lösungsmittelgemisch bei etwa 90 bis 95°C gelöst. Zu dieser viskosen Lösung wurden nach dem Abkühlen 2,25 % Glycerin als Weichmacher, 0,4 % Formaldehyd als Vernetzungsmittel und 0,22 % Milchsäure als Katalysator für das Vernetzungsmittel zugesetzt.

Eine Bahn aus Langfaser-Hanfpapier (Dexstar), Gewicht 25,5 g/m<sup>2</sup>, wurde von einer Vorratsrolle abgezogen und durch die in Fig. 2 gezeigte Vorrichtung geführt. Die Papierbahn wurde zu einem Schlauch verformt und der Papierschlauch mit der viskosen Polyvinylalkoholharzlösung aus der ringförmigen Düse 20 getränkt und beschichtet. Die Auftragsgeschwindigkeit der Harzlösung entsprach einer Dicke des feuchten Schlauches von etwa 1,27 mm (50 mils). Im Trockner 23 wurde der feuchte Schlauch mit Heißluft von 120°C getrocknet. Die Wasserdampf enthaltende Luft wurde aus dem Trockner 23 abgezogen und das Wasser in einer Lösungsmittelrückgewinnungsanlage, wie oben gezeigt, zurückgewonnen. Darauf wurde der Schlauch in dem Ofen 29 bei 140°C gehärtet, wobei eine gründliche Vernetzung des Films und die Ausbildung von Wasserstoffbindungen zwischen den Substituenten der Polyvinylalkoholcopolymermolekülen stattfand. Nach dem Härten wurde die Hülle in einer feuchten Atmosphäre nachbehandelt, <sup>wodurch</sup> ~~indem~~ sie Feuchtigkeit aufnahm und biegsam und leicht zu handhaben wurde.

Nach dem Trocknen und Wiederherstellen des Feuchtigkeitsgleichgewichtes (auf etwa 12 %) unter gesteuerten Feuchtigkeitsbedingungen, betrug die Dicke der Hülle etwa 101 bis 152 µ (4 bis 6 mils). Wurde die Hülle in Wasser eingetaucht,

- 38 -

- 38 -

so schwoll sie auf eine Dicke von etwa 152 bis 203<sub>u</sub> (6 bis 8 mils) an. Die Hülle wies eine größere Zerreißfestigkeit und eine geringere Bruchdehnung auf als eine Hülle aus faserverstärkter Regeneratcellulose. Die Zerreißfestigkeit der Hülle betrug 304 bis 375 kg/m<sup>2</sup> (17 bis 21 lbs/inch) und ihre Bruchdehnung etwa 15 bis 30 %, gegenüber etwa 60 bis 70 % einer faserverstärkten Regeneratcellulosehülle.

Eine wie oben aus einem Polyvinylalkoholcopolymeren und Fasermaterial hergestellte Hülle wurde zunächst in heißem Wasser getränkt und dann mit einer Emulsion für Bologneser Würste gestopft. Die Hülle wurde an einem Ende mit einer Schnur zugebunden und, nachdem sie gründlich gestopft war, am anderen Ende mit einem Klip verschlossen. Die mit Wurstmasse gestopfte Hülle wurde wie üblich gekocht und geräuchert. Die Hülle platzte nirgendwo auf und die Dampf- und Rauchdurchlässigkeit war etwa dieselbe wie bei einer üblichen Cellulosefaserhülle. Der Umfang der Hülle von ursprünglich 38 cm (15 inch) schwankte um weniger als 4,76 mm (3/16 inch) im Verlauf des gesamten Arbeitsganges.

### B e i s p i e l      2

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer synthetischen Wursthülle, wobei zunächst ein sich sättigendes Fasermaterial mit einer wäßrigen Polyvinylalkoholharzlösung getränkt und beschichtet und die erhaltene beschichtete Bahn dann zu einem eine Naht aufweisenden Schlauch verformt wird.

x oder Reißdehnung

- 39 -

Eine 10%ige Lösung eines Polyvinylalkohol/Polyvinylacetat-copolymeren mit einem OH-Gruppengehalt S.G. von 98 % und einem P.G. von etwa 1400, die 2,25 % Glycerin, 0,4 % Formaldehyd und 0,22 % Milchsäure enthielt, wurde gemäß Beispiel 1 hergestellt. Die erhaltene viskose Lösung wurde mit Hilfe eines Abstreifmessers über einer Auftragswalze gemäß Fig. 4 auf eine Bahn aus Langfaser-Hanfpapier (Dexstar), Gewicht 25,5 g/m<sup>2</sup> aufgetragen; die beschichtete und getränkte Papierbahn wies im feuchten Zustand eine Dicke von etwa 1,27 mm auf und wurde unter gleichen Bedingungen getrocknet, wie in Beispiel 1. Die trockene beschichtete Bahn war etwa 101 bis 152/ $\mu$  stark. Das wieder angefeuchtete Papier war etwa 152 bis 203/ $\mu$  stark und hinsichtlich der Zerreißfestigkeit im wieder angefeuchteten Zustand und der Bruchdehnung einem entsprechend mit Cellulose getränktem und beschichtetem Papier überlegen.

Das getränkte, getrocknete und gehärtete Papier wurde durch eine feuchte Atmosphäre geführt, um sein Feuchtigkeitsgleichgewicht wieder herzustellen und es biegsam zu machen. Darauf wurde das imprägnierte Papier in der gewünschten Weise zugeschnitten und auf einer üblichen Schließmaschine zu einem Schlauch mit längsverlaufender Naht verarbeitet. Bei der Herstellung dieser schlauchförmigen Hülle wurde als Kleber für die Naht eine 10%ige wäßrige Lösung eines Polyvinylalkohol/Polyvinylacetat-Copolymeren (OH-Gruppen S.G. etwa 99,5 %), weichgestellt mit Glycerin und enthaltend Formaldehyd und Milchsäure im selben Verhältnis wie die Tränkharzlösung, angewandt. Nachdem die Ränder miteinander verklebt waren, wurde die Hülle erhitzt, um den Kleber zu trocknen und eine durchgehende Vernetzung sowohl im Kleber als auch in den miteinander verbundenen Flächen zu



bewirken. Diese Hülle platzte nicht entlang der Naht auf, wenn die üblichen Zugversuche mit ihr angestellt wurden.

Die erhaltene Faserhülle glich hinsichtlich ihrer Festigkeit und ihrer Verarbeitungseigenschaften der Hülle aus Beispiel 1.

B e i s p i e l     3 bis 10.

Diese Beispiele erläutern weitere Ausführungsformen der Herstellung von synthetischen Hüllen durch Imprägnieren und Beschichten einer flachen Bahn aus einem sich sättigenden Material mit einer wäßrigen Lösung eines Polyvinylalkoholharzes, Trocknen des behandelten Materials und Verformen des mit Harz getränkten Bahnmaterials zu einem Schlauch in einem Schließ-Arbeitsgang.

Es wurden gemäß Beispiel 2 10%ige wäßrige Lösungen von filmbildenden Polyvinylalkoholharzen hergestellt, die Glycerin und Vernetzungsmittel enthielten und auf flache Bahnen von Langfaser-Hanfpapier (Dexstar), Gewicht  $25,5 \text{ g/m}^2$ , aufgetragen wurden. Die mit Harz getränkten Papierbahnen wurden getrocknet, dann in einem die Naht schließenden Arbeitsgang zu Schläuchen verformt; die für die Naht verwendeten Kleber sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

TABELLE I:

## TABELLE I

Bei- spiel	Tränkharzlösung Polyvinyl- alkoholharz	Vernetzungs- mittel	Auftragmaschine	Kleber für Naht
3	PVA/PVAc (OH S.G., 88%; P.G., 1500)	0,4 % Formaldehyd 0,22 % Milchsäure	Lufrakel (Fig. 5)	wie Tränkharzlösung
4	PVA/PVAc (OH S.G., 86 %; P.G., 1700)	dto.	Gummituch-Streich- maschine (Fig. 6)	dto.
5	PVA/PVAc (OH S.G., 99%; P.G., 1800)	0,4 % Formaldehyd 0,3 % Äpfelsäure	3-Walzenauftrags- maschine mit gleich- sinnig laufenden Wal- zen (Fig. 7)	30 % 2,4-Toluol-diiso- cyanat in Aceton
6	dto.	1,25 % Trimethylol- melamin, 0,2 % Zitronensäure	3-Walzenauftrags- maschine mit direk- tem Auftrag (Fig. 9)	30 % Cyanoacrylatester in Aceton
7	dto.	0,5 % Polyamid- epichlorhydrin (Kymene 557)	4-Walzenauftrags- maschine mit gleich- sinnig laufenden Walzen (Fig. 8)	30 % Butadiendiepoxid in Aceton

Forts. TABELLE I:

## Forts. zu TABELLE I

Bei- spiel	Tränkharzlösung Polyvinyl- alkoholharz mittel	Vernetzungs- mittel	Auftragsmaschine	Kleber für Naht
8	PVA/PVAc (OH S.G., 99 %; P.G., 1800)	1,0 % Dimethylolharn- stoff, 0,2 % Milchsäure	4-Walzenauftragsmaschine mit gleichsinnig laufen- den Walzen (Fig. 8)	wie Tränkharzlösung
9	dto.	5 % Glyoxal 0,3 % Äpfelsäure	dto.	dto.
10	dto.	5,5 % Glutaraldehyd 0,2 % Äpfelsäure	dto.	dto.

/a Polyvinylalkohol/Polyvinylacetatcopolymer

Die Festigkeits- und Verarbeitungseigenschaften dieser mit Naht versehenen Hüllen aus faserverstärktem Polyvinylalkoholharz glichen denjenigen der Hüllen aus Beispiel 1 und 2.

In allen obigen Beispielen wurde als Weichmacher für den Polyvinylalkoholharzfilm der hergestellten Hüllen Glycerin verwendet. Selbstverständlich lassen sich ähnlich überlegene Hüllen herstellen, wenn anstelle von Glycerin irgend ein anderes der in der Beschreibung genannten wasserlöslichen Monomeren oder Polymeren Hydroxyl-, Amino- oder Amidgruppen enthaltenden Weichmacher für Polyvinylalkohole in einer wirksamen Menge von beispielsweise 0,5 bis etwa 4 % verwendet wird.

#### Beispiel 11

In diesem Beispiel wird eine schlauchförmige Bahn aus einem sich sättigenden Fasermaterial mit einer organischen Lösung eines Polyvinylalkoholharzes getränkt und beschichtet und aus dem beschichteten Material das Lösungsmittel verdampft.

Es wurde das Verfahren von Beispiel 1 wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von Wasser als Lösungsmittel für die Tränklarzlösung ein Methanol-Wassergemisch 30:70 (V/V) gewählt wurde. Die unmittelbar erhaltenen faserverstärkten Hüllen aus Polyvinylalkoholharz wiesen dieselben Festigkeits- und Verarbeitungseigenschaften auf wie die Hüllen der vorangegangenen Beispiele.

Beispiele 12 bis 16

Gemäß der allgemeinen Arbeitsweise von Beispiel 2 wurden 10%ige organische Lösungen von filmbildenden Polyvinylalkoholharzen hergestellt, die Glycerin und Vernetzungsmittel enthielten und auf flache Langfaser-Papierbahnen (Dexstar), Gewicht  $22,5 \text{ g/m}^2$ , aufgetragen wurden; die mit Harz getränkten Bahnen wurden dann getrocknet und zu Schläuchen verformt. In der folgenden Tabelle II sind die angewandten Auftragsvorrichtungen, die verwendeten Klebmittel für die Nähte, die Polyvinylalkoholharze, Vernetzungsmittel und Lösungsmittel in den Tränkhharzlösungen angegeben.

TABELLE II:

## T A B E L L E II

Bei- spiel	Tränkharzlösung	Auftrags- maschine	Kleber für Naht
	Polyvinyl- alkoholharz	Vernetzungs- Lösungs- mittel	
12	PVA/PVAc (OH S.G., 88%; P.G., 1200	0,4 % Form- aldehyd, 0,22 % Milch- säure	Wäßrige PVA/PVAc-Lösung (Beispiel 2)
13	PVA/PVAc (OH S.G., 70 %; P.G., 1500)	dto.	Gummituch- Streichmaschine (Fig. 6)      dto.
14	PVA/PVAc/ PMA <sup>a</sup> (OH S.G., 50 %; P.G., 1400)	0,4 % Form- aldehyd, 0,3 % Apfel- säure	3-Walzenauftrags- maschine mit gleich- sinnig laufenden Walzen (Fig. 7)      30 % 2,4-Toluol- diisocyanat in Aceton
15	PVA/PVAc (OH S.G., 99,5%; P.G., 1000)	1,25 Tri- methylol- melamin, 0,2 % Zitro- nensäure	3-Walzenauftrags- maschine mit direk- tem Auftrag (Fig. 9)      30 % Diketen von dimerisierter Linol- säure in Aceton

Forts. TABELLE II :

## Forts. zu T A B E L L E II

Bei- spiel	Tränkhharzlösung		Auftrags- maschine	Kleber für Naht
	Polyvinyl- alkoholharz	Vernetzungs- mittel	Lösungs- mittel	
16	PVA/PVAc (OH S.G., 30 %; P.G., 1800)	0,5 % Glutar- aldehyd, 0,2 % Äpfel- säure	4-Walzenauf- tragsmaschine mit gleichsinnig laufenden Walzen	30 % Butadien- diepoxid in Aceton

/a Terpolymer mit Carboxylgruppen-S.G. ca. 5 %, erhalten durch Hydrolysieren eines Polyvinylacetat/Polymethacrylsäure-Copolymeren.

- 47 -

Die mit Naht versehenen, faserverstärkten Hüllen aus Polyvinylalkoholharz der Beispiele 12 bis 16 glichen hinsichtlich ihrer Festigkeits- und Verarbeitungseigenschaften den Hüllen der vorangegangenen Beispiele.

In diesen Beispielen wurde wiederum als Weichmacher Glycerin verwendet, das durch irgend einen der anderen oben angegebenen Weichmacher ersetzt werden kann, wobei dann Hüllen mit vergleichbaren Eigenschaften erhalten werden.

### B e i s p i e l 17

In diesem Beispiel wird die unmittelbare Herstellung einer synthetischen Hülle unter Verwendung einer wäßrigen Lösung eines Polyvinylalkoholharzes und eines Koagulierbades beschrieben.

Es wurde eine wäßrige 10%ige Lösung eines Polyvinylalkoholharzes mit einem OH-Gruppen S.G. von 99,5 % und einem P.G. von etwa 1000 hergestellt; von den vorangegangenen Beispielen unterschied sich diese Herstellung dadurch, daß der Zusatz eines Weichmachers und eines Vernetzungsmittels unterblieb.

Die viskose 10%ige Copolymerlösung wurde in einer Vorrichtung gemäß Fig. 3 auf eine Bahn aus Langfaser-Hanfpapier (Dexstar), Gewicht 25,5 g/m<sup>2</sup>, aufgebracht. Die Papierbahn wurde über die Schablonen gezogen und der erhaltene Schlauch durch die ringförmige Beschichtungsvorrichtung 20 gezogen; die Stärke des beschichteten feuchten Schlauches betrug etwa 1,27 mm (50 mils). Das Polyvinylalkoholharz wurde in den Koagulierbädern 124 und 134 unlöslich gemacht, diese waren wäßrige

- 48 -

009820/1885

BAD ORIGINAL



- 48 -

Lösungen, die 5 % konzentrierte (100 %) Schwefelsäure und 15 % Natriumsulfat enthielten. Der koagulierte Schlauch wurde dann durch die Wasserbäder 141 und 151 geführt und gründlich gespült und darauf durch das Bad 161, das aus einer wäßrigen Lösung, enthaltend 30 % Glycerin, 1 % Formaldehyd und 0,2 % Milchsäure bestand. Aus dem Bad 161 wurde der Schlauch durch den Trockner 154 geführt und dort vernetzt und fertig getrocknet.

Die etwa 101 bis 152,4  $\mu$  starke Hülle wurde mit ausreichend Feuchtigkeit behandelt, um ihr Feuchtigkeitsgleichgewicht wieder herzustellen und sie biegsam und leicht handhabbar zu machen. Beim erneuten Eintauchen in Wasser quoll die Hülle auf eine Dicke von 152 bis 203  $\mu$  an. Ihre Zerreißfestigkeit und Wärmefestigkeit waren größer, ihre Bruchdehnung geringer als die von gebräuchlichen faserverstärkten Cellulosehüllen und sie ließ sich leicht stopfen, kochen und räuchern, wie in Beispiel 1 beschrieben.

#### B e i s p i e l      18

Dieses Beispiel erläutert die direkte Herstellung einer synthetischen Hülle unter Verwendung einer organischen Lösung eines Polyvinylalkoholharzes und anschließendem Behandeln des harzgetränkten Materials in einem Regenerierbad.

Es wurde gemäß Beispiel 17 gearbeitet mit dem Unterschied, daß

- (a) als Lösungsmittel für die Tränkeharzlösung ein Methanol-Wassergemisch 30:70 (V/V) verwendet und
- (b) anstelle der Koagulierbäder 124 und 131 Aceton verwendet wurde.

- 49 -

009820/1885

BAD ORIGINAL

Die erhaltene Hülle wies, ebenso wie die Hüllen der vorangegangenen Beispiele, eine höhere Festigkeit und geringere Bruchdehnung auf als die üblichen faserverstärkten Cellulosehüllen und ließ sich mit guten Ergebnissen stopfen, kochen und/oder räuchern, wie in Beispiel 1 beschrieben.

#### B e i s p i e l 19

Dieses Beispiel erläutert die unmittelbare Herstellung von synthetischen Hüllen unter Verwendung einer wäßrigen alkalischen Lösung eines alkalilöslichen, filmbildenden Polyvinylalkoholharzes.

Es wurde gemäß Beispiel 17 gearbeitet mit dem Unterschied, daß

- (a) zur Herstellung der 10%igen Tränkhärzslösung ein Polyvinylalkohol/Polyvinylacetat-Copolymer mit einem OH-Gruppengehalt von etwa 50 % und einem P.G. von etwa 1600 und als Lösungsmittel hierfür eine wäßrige 4%ige Natronlauge verwendet und
- (b) das Bad 141 durch verdünnte (1%ige) wäßrige Schwefelsäure ersetzt wurde.

Die erhaltene faserverstärkte Polyvinylalkoholharzslösung wies dieselben Festigkeits- und Verarbeitungseigenschaften auf wie die Hüllen der vorangegangenen Beispiele.

#### B e i s p i e l e 20 bis 27

Diese Beispiele erläutern weitere Ausführungsformen, bei

welchen zur Herstellung der synthetischen Wursthüllen wäßrige alkalische Lösungen von Polyvinylalkoholharzen verwendet werden:

In allen Beispielen wurde allgemein wie in Beispiel 19 verfahren; die Zusammensetzung der 10%igen Tränkhharzlösungen und des Glycerin enthaltenden Weichmacherbades 161 sind in der folgenden Tabelle III zusammengefaßt.

TABELLE III:

T A B E L L E    III

Bei- spiel	Tränkhharzlösung		Vernetzungs- mittel im Weichmacher- bad	
	Polyvinyl- alkohol- harz	NaOH Konc. %	Vernetzungs- mittel	
20	PVA/PVAc (OH S.G., 50%; P.G., 1600)	3	-	-
21	PVA/PVAc (OH S.G., 40%; P.G., 1700)	8	-	-
22	PVA/PVAc/PA <sup>/a</sup> (OH S.G., 50%; P.G., 1300)	4	-	-
23	PVA/PVAc/PA <sup>/b</sup> (OH S.G., 30%; P.G., 1800)	"	-	-
24	dto.	"	-	1 % Trimethylol- melamin, 0,3% Äpfelsäure
25	PVA/PVAc/FMA <sup>/c</sup> (OH S.G., 50%; P.G., 1300)	"	-	-
26	PVA/PVAc (OH S.G., 40%; P.G., 1700)	"	-	1 % Trimethylol- melamin, 0,3 % Äpfel- säure
27	"	"	0,2 % Methylol- melamin	-

<sup>/a</sup> Terpolymer, enthaltend 0,5 % Acrylat, erhalten durch Hydrolysieren eines Polyvinylacetat/Polyacrylsäure-Copolymeren;

<sup>/b</sup> Terpolymer, enthaltend 8 % Acrylat, erhalten durch Hydrolysieren eines Polyvinyl/Polyacrylsäure-Copolymeren;

<sup>/c</sup> Terpolymer mit einem Carboxylatgehalt von ungefähr 3 %, erhalten durch Hydrolysieren eines Polyvinylacetat/Maleinsäure-copolymeren.

Alle erhaltenen Hüllen waren, wie die Hüllen in den vorangegangenen Beispielen, hinsichtlich ihrer Verarbeitungs- und Dehnungseigenschaften den gebräuchlichen faserverstärkten Cellulosehüllen überlegen.

B e i s p i e l      28

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von synthetischen Hüllen, indem ein flaches Faserbahnmaterial mit einer wäßrigen alkalischen Lösung eines Polyvinylalkoholharzes getränkt und beschichtet, das Harz auf dem flachen Bahnmaterial regeneriert und das mit Harz getränkte und beschichtete Faserbahnmaterial in einem weiteren Arbeitsgang unter Schließung einer Naht zu einer Hülle verformt wird.

Es wurde eine 10%ige wäßrig alkalische Lösung eines Polyvinylalkohol/Polyvinylacetat-Copolymeren mit einem OH-S.G. von 50 % wie in Beispiel 20 hergestellt und in einer 4-Walzenauftragsmaschine mit gleichlaufenden Walzen gemäß Fig. 8 auf eine flache Bahn aus Langfaser-Hanfapapier (Dexstar), Gewicht  $25,5 \text{ g/m}^2$ , aufgetragen. Die getränkte und beschichtete Papierbahn wurde dann durch eine Reihe von Koagulier-, Wasch- und Weichmacherbädern der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 20 geführt. Die fertigbehandelte, mit Harz beschichtete und getränkte Papierbahn wurde dann in einer Schließmaschine zu einem Schlauch mit längslaufender Naht verformt; als Kleber für die Naht wurde eine wäßrige Polyvinylalkoholharzlösung wie in Beispiel 2 verwendet. Die erhaltene Hülle glich in ihren Festigkeits- und Verarbeitungseigenschaften den Hüllen der vorangegangenen Beispiele.

In den obigen Beispielen wurden zum Auflösen der alkali-

löslichen Polyvinylalkoholharze 5-bis 8%ige Natronlaugen verwendet. Selbstverständlich können anstelle dessen wirksame Mengen von wäßrigen Lösungen anderer alkalischer Substanzen, wie KOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  verwendet werden; in allen Fällen werden dabei Hüllen mit vergleichbaren Eigenschaften erhalten. Allgemein schwankt die Alkalikonzentration in diesen wäßrigen Lösungen von etwa 1 bis etwa 20 %. In gleicher Weise können auch die Koagulierbäder andere Säuren und Salze enthalten, wie weiter oben angegeben. Allgemein sind solche Koagulier- und Regenerierbäder wirksam, deren pH-Wert und Salzgehalt wäßrigen Lösungen äquivalent ist, die 1 bis 20 % Schwefelsäure und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in einer Menge von etwa 5 % bis zur Sättigung (beispielsweise 40 %) enthalten.

#### B e i s p i e l 29

Dieses Beispiel erläutert die Verwendung von spritzgegossenem Polyvinylalkoholharz für die unmittelbare Herstellung von synthetischen Hüllen.

100 Gew.-teile eines trockenen Polyvinylalkohol/Polyvinylacetat-Copolymeren mit einem OH-Gruppen S.G. von etwa 71 % und einer Viskosität in 4%iger wäßriger Lösung von etwa 11 cP/20°C wurden gleichmäßig mit 20 Gew.-teilen eines Polyoxyalkylenphenoläthers vermischt, der im Mittel fünf Äthylenoxideinheiten je Molekül enthielt und unter dem Handelsnamen Pycal 94 als polymerer Weichmacher für Polyvinylalkohol bekannt ist. Der Feuchtigkeitsgehalt des Gemisches betrug weniger als 0,1 Gew.-%.

Eine Langfaser-Hanfpapierbahn (Dexstar), Gewicht 25,5 g/m<sup>2</sup>,

wurde von einer Vorratsrolle abgezogen und durch die in Fig. 10 gezeigte Vorrichtung geführt. Die Papierbahn wurde zu einem Schlauch verformt und das Copolymer durch die ringförmige Düse 320 spritzgegossen (Austrittstemperatur etwa 175°C), um den Papierschlauch zu tränken und zu beschichten. Die Auftragsgeschwindigkeit wurde so bemessen, daß die Dicke des getränkten und beschichteten Schlauchmaterials etwa 127 bis 254  $\mu$  (5 bis 10 mils) betrug. Der beschichtete Schlauch wurde nach unten gezogen und unmittelbar anschließend in dem Kühler 324 mit Luft von etwa 15°C gekühlt. Darauf wurde der Schlauch im Behälter 328 mit einer wäßrigen Lösung in Berührung gebracht, die 1 % Formaldehyd und 0,2 % Milchsäure enthielt, die letztere war der Katalysator für das Vernetzungsmittel Formaldehyd. Darauf wurde der Schlauch durch den Trockner 333 geführt und der Harzfilm hier bei Temperaturen bis zu 140°C gründlich vernetzt und unlöslich gemacht. Nach dem Härten wurde die erhaltene Hülle in einer feuchten Atmosphäre nachbehandelt, um ihren Feuchtigkeitsgehalt auf beispielsweise 10 bis 15 Gew.-% zu erhöhen, wodurch die Biegsamkeit und die Handhabung verbessert werden.

Die fertige Hülle wies eine höhere Zerreißfestigkeit und eine wesentlich geringere Bruchdehnung auf als entsprechende faserverstärkte Hüllen aus Regeneratcellulose.

Die fertige Hülle wurde in heißem Wasser eingeweicht und dann mit einer Bologneser Wurstemulsion gestopft und in üblicher Weise gekocht und geräuchert. Die Hülle platzte nicht auf und die Dampf- und Rauchdurchlässigkeit waren etwa dieselben wie bei gebräuchlichen faserverstärkten Cellulosehüllen.

Beispiele 30 bis 41

Diese Beispiele erläutern weitere Ausführungsformen der unmittelbaren Herstellung von Hüllen mit schmelzgegossenem Polyvinylalkoholharz.

Die allgemeine Arbeitsweise gemäß Beispiel 29 wurde wiederholt; die verschiedenen Polyvinylalkoholharze und Weichmacher sind in der folgenden Tabelle IV zusammengefaßt.

TABELLE IV:



T A B E L L E IV

Bei- spiel	Polyvinylalkoholharz			Weichmacher		Austritts- temp. °C
	Formel	OH- S.G., %	Visk. <sup>/a</sup> cPs	Bestand- teil	zugefüg- te Menge Gew.- teile	
32	PVA/PVAc	99,5	10	Pycal 94	20	200
33	"	"	"	"	10	205
34	"	"	"	Carbowax 400 <sup>/b</sup>	15	200
35	PVA/PVAc	98,0	12	Pycal 94	15	195
36	"	"	"	Carbowax 300 <sup>/c</sup>	25	195
37	PVA/PVAc	95	9	Pycal 94	10	200
38	"	"	"	Pycal 94 Triäthylen- glycol	10 5	190
39	PVA/PVAc	85	11	Pycal 94	15	185
40	PVA/PVAc	70	12	Glycerin	30	175
41	PVA/PVAc/ PMAA <sup>/d</sup>	95	15	Pycal 94	20	190

<sup>/a</sup> Als 4 % wäßrige Lösung bei 20°C;

<sup>/b</sup> Polyäthylenglycol mit mittlerem Molekulargewicht von ca. 400.

<sup>/c</sup> Polyäthylenglycol mit mittlerem Molekulargewicht von ca. 300.

<sup>/d</sup> Terpolymer mit Carboxylgruppen-S.G. von ca. 1 %, hergestellt durch Hydrolysieren eines Polyvinylacetat/Poly-methacrylsäure-Copolymeren bis zu dem angegebenen OH-S.G.

Die fertigen Hüllen der Beispiele 32 bis 41 glichen denen

aus Beispiel 29. Die besten Ergebnisse wurden mit Harzen mit einem S.G. (OH) von mindestens 95 % erzielt.

#### B e i s p i e l 42

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von synthetischen Hüllen durch Beschichten eines flachen Bahnmaterials aus Faserpapier mit schmelzgegossenem Polyvinylalkoholharz und anschließendem Verformen zu einem Schlauch in einem Schließvorgang.

Eine Probe des weichgestellten Polyvinylalkoholharzgemisches gemäß Beispiel 30 wurde bei etwa 200°C zu einem flachen weichen, etwa 508  $\mu$  (20 mils) zu starken Film extrudiert und dieser Film dann wie in Fig. 11 gezeigt auf und durch eine flache Bahn aus Langfaser-Hanfapapier (Dexstar), Gewicht 25,5 g/m<sup>2</sup>, gepreßt. Das Walzenpaar, durch dessen Spalt der Harzfilm und die Papierbahn geführt wurden, hatte gekühlte (10°C) Chromflächen. Das beschichtete und getränkte Material war etwa 254  $\mu$  (10 mils) stark. Es wurde 15,24 cm (6 inch) breit zugeschnitten und dann durch ein Bad 352 geführt, das als Vernetzungsmittel eine wäßrige Lösung, enthaltend 1 % Dimethylharnstoff und 0,2 % Milchsäure, enthielt. Die behandelte Folie wurde dann zu einem kontinuierlichen Schlauch verformt, wobei als Kleber für die Naht eine wäßrige 10%ige Lösung eines Polyvinylalkohol/Polyvinylacetat-Copolymeren verwendet wurde, die 2 % Glycerin, 1 % Formaldehyd und 0,2 % Milchsäure enthielt. Nach dem Hartwerden des Nahtklebers wurde das Harz in der Hülle im Trockner 359 bei einer Temperatur bis zu 140°C fertiggehärtet und vernetzt.

Die erhaltene Hülle neigte nicht dazu, entlang der Naht auf-

zuplatzen, wenn sie den üblichen Versuchen unterworfen wurde; ihre übrigen Eigenschaften glichen denjenigen der Hüllen aus den vorangegangenen Beispielen.

Beispiele 43 bis 45

Es wurde das Verfahren gemäß Beispiel 42 wiederholt mit der Ausnahme, daß als Nahtkleber jeweils eine 30%ige Acetonlösung von Toluoldiisocyanat, Butadiendiepoxyd und dem Diketen von dimerisierter Linolsäure verwendet wurde.

Die erhaltenen Hüllen entsprachen in ihrer Festigkeit und ihren Brucheigenschaften den Hüllen aus Beispiel 42.

In den obigen Beispielen wurde als Papier jeweils ein Langfaser-Hanfpapier verwendet. Allgemein werden jedoch die gleichen Ergebnissen erzielt, wenn stattdessen irgend ein anderes sich sättigendes Material, gewebt oder ungewebt, von entsprechender Festigkeit gewählt wird. In manchen Fällen kann das Bahnmateriel mit einem oberflächenaktiven Mittel oder Vernetzungsmittel vorbehandelt werden, damit das Polyvinylalkoholharz leichter gründlich in das Material eindringt.

In den obigen allgemeinen Beispielen wurde nur eine beschränkte Anzahl von Verbindungen als Vernetzungsmittel für die gebildeten Polyvinylalkoholharzfilme angegeben. Gleiche Ergebnisse werden jedoch mit beliebigen anderen der in der Beschreibung aufgeführten Vernetzungsmittel erzielt. Selbstverständlich kann auch ohne Vernetzungsmittel gearbeitet werden; im allgemeinen werden dann aber weniger bevorzugte Hüllen erhalten.

- 59 -

Die erfindungsgemäß hergestellten Hüllen sind im wesentlichen klar. Dieselben Verfahren können aber auch zur Herstellung von gefärbten Hüllen angewandt werden. Derartige gefärbte Hüllen werden beispielsweise erhalten, wenn zugelassene Pigmente oder Farbstoffe der Tränkhharzlösung oder der Harzschmelze und/oder den Nachbehandlungsbädern zugesetzt werden.

Es sei weiterhin darauf hingewiesen, daß zusätzlich zu dem Polyvinylalkoholharz geringere Mengen, beispielsweise bis zu etwa 20 Gew.-% anderer filmbildender Harze, wie Polyvinylacetat, Amylose usw. verwendet werden können, die üblicherweise der Tränkhharzlösung oder der Schmelze zugesetzt werden, vorausgesetzt, daß diese Harze mit dem Polyvinylalkoholharz und den Auftragsbedingungen verträglich sind und die charakteristischen Vorteile hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften der Harzfolien nicht beeinträchtigen.

Es sei weiterhin darauf hingewiesen, daß die erfindungsgemäß hergestellten Hüllen zusätzlich während oder nach dem beschriebenen Herstellungsgang mit anderen Monomeren oder polymeren Substanzen beschichtet, imprägniert oder chemisch umgesetzt werden können, um die Außen- und/oder Innenfläche des Polyvinylalkoholharzfilmes der Hülle zu verändern und die Hüllen zu bestimmten Spezialzwecken anzupassen. Allgemein werden als derartige Hilfsmittel die Mittel verwendet, die üblicherweise bei Cellulosehüllen angewandt werden, um diesen einen bestimmten erwünschten Glanz, Flexibilität, Festigkeit, Schrumpfung, Kleb- oder Nichtklebeigenschaften, Naßfestigkeit, Wasserdurchlässigkeit, Dampfdurchlässigkeit,

- 60 -

009820/1885

BAD ORIGINAL

Abrieb, Abriebfestigkeit, Pilzfestigkeit und andere Eigenschaften zu verleihen. Besonders brauchbare Hilfsmittel sind zusätzlich zu den oben beschriebenen innen und außen anzuwendende Gleitmittel und Trennmittel, beispielsweise Öle, wie Siliconöle und Polymethylhydrogensiloxan, Fette, wie acetylierte Monoglyceride,  $C_{16}$ - $C_{18}$ -Fettsäureketendimere, Cetylalkohol oder andere Verbindungen, wie Aluminiumsulfat, Milchsäure, Inosit, Methylcellulose und Carboxymethylcellulose; auf die Innenseite aufzubringende Schrumpfung- und klebbeschichtende Mittel; dies können eiweißartige Substanzen sein, z.B. Gemische aus Gelatine und acetyliertem Monoglycerin sowie Gelatine, gehärtet mit Dialdehyden wie Glutaraldehyd und flüssiger Rauch; weiterhin auf die Außenseite aufzubringende Beschichtungssubstanzen, die die Wasser- und Dampfdurchlässigkeit verringern, beispielsweise Vinylidenchloridhomopolymere und -copolymere (Saran) sowie polymere Gemische aus einem Paraffinwachs und einem dimerisiertem Ester eines Epichlorhydrin-bis-phenol-Reaktionsproduktes.

Die erfindungsgemäß hergestellten schlauchförmigen Hüllen eignen sich in erster Linie für das Verarbeiten und Verpacken von Würsten, wie Bologneser Würsten u.a.m. Sie können auch zum Einschlagen und Abpacken von Lebensmitteln und anderen Produkten Verwendung finden. Die Hüllen eignen sich auch als semipermeable Membrane für die Reinigung von Wasser durch Umkehrosmose sowie als Hämodialyse Membrane in künstlichen Nieren.

PATENTANSPRÜCHE :

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Faserverstärkte Kunstharzfolie, vorzugsweise in Form eines Schlauches gegebenenfalls mit einer längsverlaufenden Naht, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz ein filmbildendes, gegebenenfalls vernetztes Polyvinylalkoholharz mit einem Substitutionsgrad von mindestens etwa 20 %, bezogen auf die OH-Gruppen, ist.
2. Kunstharzfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylalkoholharz einen Substitutionsgrad mit Bezug auf die OH-Gruppen von etwa 25 bis etwa 99,99 % und einen Polymerisationsgrad von mindestens etwa 800 aufweist und ein Polyvinylalkohol/Polyvinylestercopolymer oder ein carboxyliertes Polyvinylalkohol/Polyvinylesterharz mit einem Substitutionsgrad mit Bezug auf die Carboxylgruppen bis zu etwa 25 % ist.
3. Kunstharzfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylalkoholharz zusätzlich einen Weichmacher enthält.
4. Kunstharzfolie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Polyvinylalkoholharz zu Weichmacher 100 zu etwa 40 beträgt.

5. Kunstharzfolie nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasereinlage ein sich sättigendes Langfaser-Hanfpapier ist.
6. Verfahren zum Herstellen der faserverstärkten Kunstharzfolie nach Anspruch 1 bis 5, wobei man ein Faserbahnmateriel mit Harz trinkt und beschichtet, das Harz verfestigt und die Folie gegebenenfalls zu einem Schlauch verformt, dadurch gekennzeichnet, daß man in und auf dem Faserbahnmateriel einen kontinuierlichen Film aus einem filmbildenden Polyvinylalkoholharz, das einen Substitutionsgrad mit Bezug auf OH-Gruppen von mindestens etwa 20 % aufweist, abscheidet und unlöslich macht.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Faserbahnmateriel mit einer Lösung des Polyvinylalkoholharzes trinkt und beschichtet und zur Regenerierung des Polyvinylalkoholharzes das harzgetränkte Bahnmateriel mit einem Koagulierbad in Berührung bringt oder das Lösungsmittel aus dem harzgetränkten Bahnmateriel verdampft.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tränkharzlösung eine organische Lösung eines Polyvinylalkoholharzes verwendet, das einen Substitutionsgrad mit Bezug auf OH-Gruppen von etwa 25 bis etwa 99,99 % und einen Polymerisationsgrad von mindestens etwa 800 aufweist und ein Polyvinylalkohol/Polyvinylestercopolymer oder ein carboxyliertes Polyvinylalkohol/Polyvinylesterharz mit einem Substitutionsgrad mit Bezug auf Carboxylgruppen bis zu etwa 25 % ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tränkharzlösung eine wässrig-alkalische Lösung eines Polyvinylalkoholharzes verwendet, das einen Substitutionsgrad mit Bezug auf OH-Gruppen von

etwa 25 bis etwa 80 % und einen Polymerisationsgrad von mindestens etwa 800 aufweist und ein Polyvinylalkohol/Polyvinylestercopolymer oder ein carboxyliertes Polyvinylalkohol/Polyvinylesterharz mit einem Substitutionsgrad mit Bezug auf die Carboxylgruppen bis zu etwa 25 % ist.

10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tränkeharzlösung eine wässrige Lösung eines polyvinylalkoholharzes mit einem Substitutionsgrad mit Bezug auf OH-Gruppen von etwa 80 bis etwa 99,99 % und einem Polymerisationsgrad von mindestens etwa 800 verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Faserbahnmateriale mit einem weichgestellten schmelzgegossenen filmbildenden Polyvinylalkoholharz tränkt und beschichtet, das einen Substitutionsgrad mit Bezug auf OH-Gruppen von mindestens 60 % aufweist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man ein schmelzgegossenes Polyvinylalkoholharz verwendet, das bis zu etwa 40 Gew.-Teile Weichmacher je 100 Gew.-Teile Harz enthält, frei von Feuchtigkeit ist und praktisch gleichmäßig bei einer Temperatur unter etwa 220°C schmilzt.

13. Verfahren nach Anspruch 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß <sup>man</sup> die Kunstharzfolie mit einem Vernetzungsmittel behandelt

14. Verfahren nach Anspruch 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein bereits zu einem



Schlauch verformtes Faserbahnmaterial tränkt und beschichtet.

15. Verfahren nach Anspruch 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein flaches Faserbahnmaterial tränkt und beschichtet und das erhaltene harzgetränkte und beschichtete flache Material anschließend zu einem Schlauch mit längs verlaufender, mit einem Klebmittel geschlossener Naht verformt.

7223

BAD ORIGINAL

009820/1885

1952464

1A-36 931

8 1 2 AT: 17.10.69  
OT: 14.5.1970

71

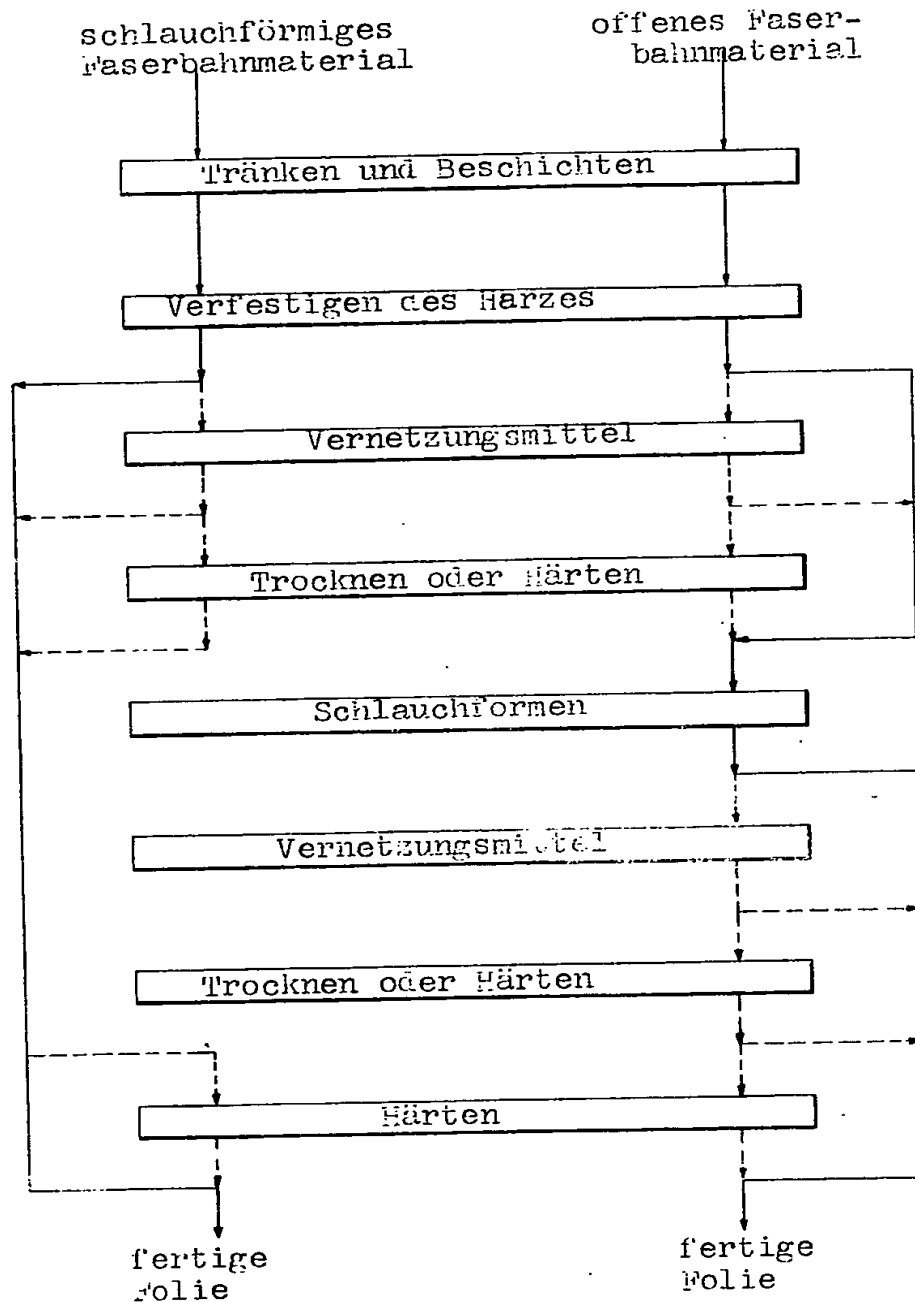
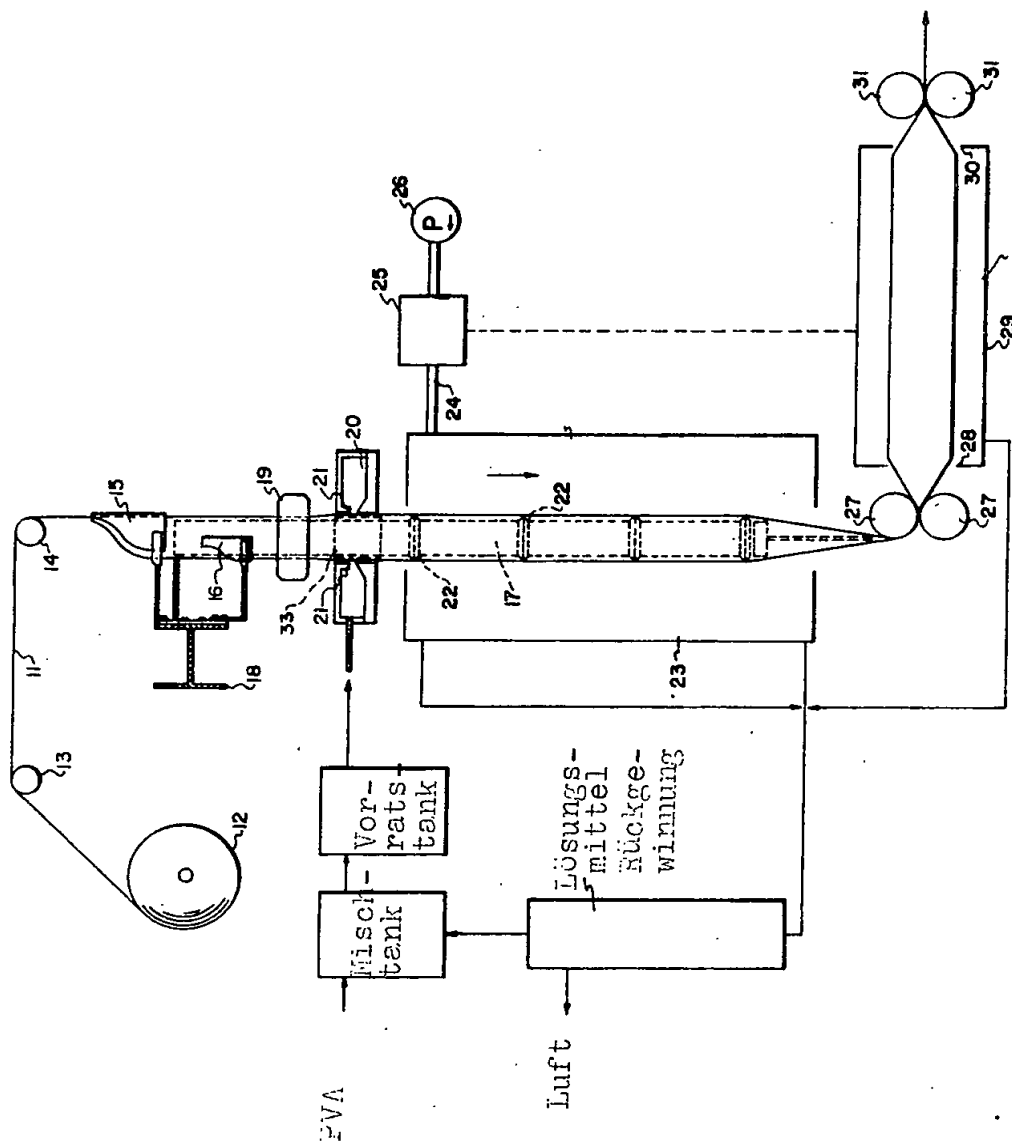


FIG. 1

009820/1885



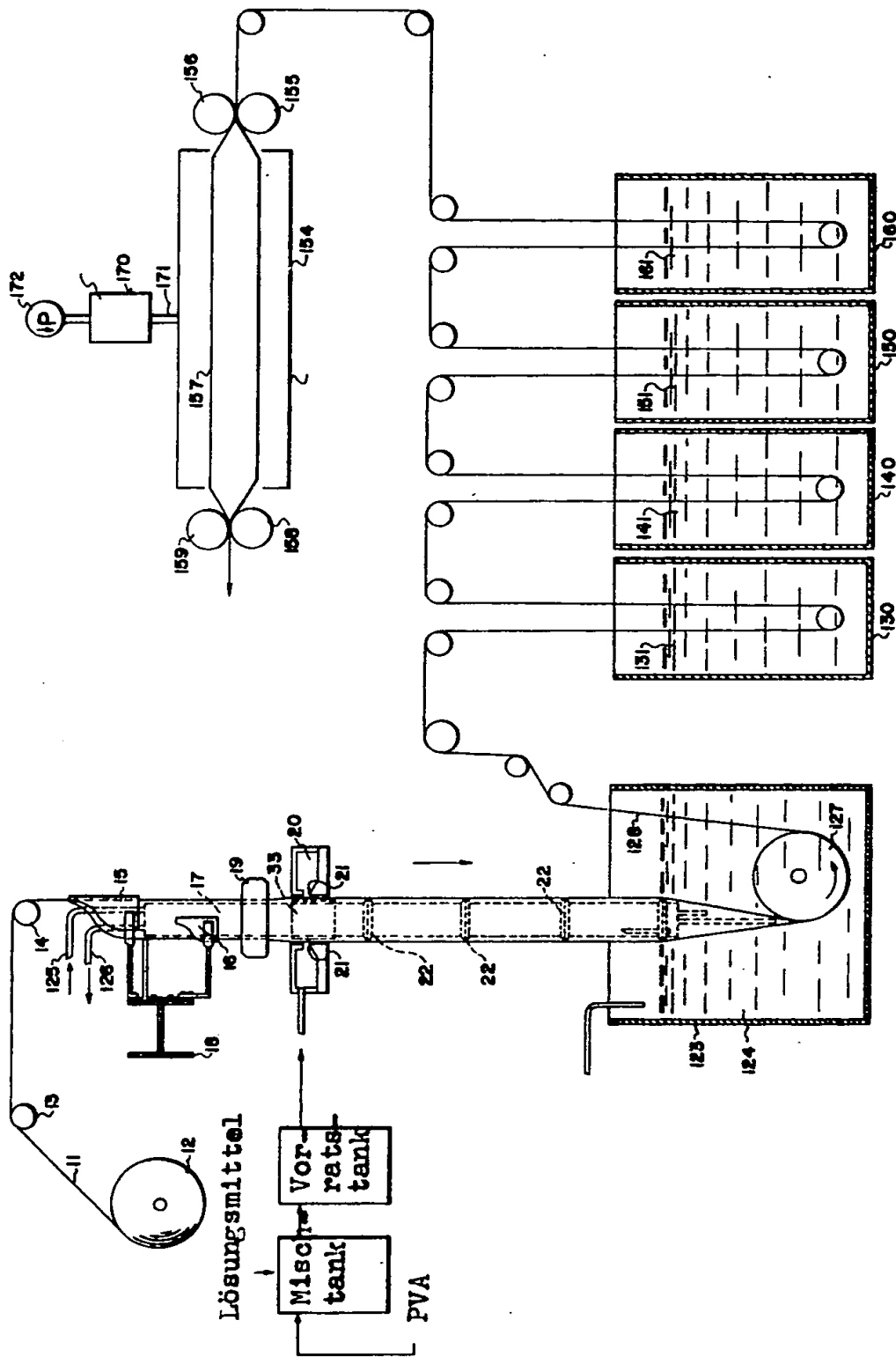


FIG. 3

67

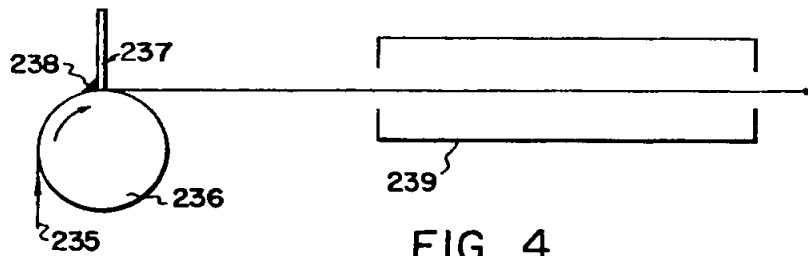


FIG. 4

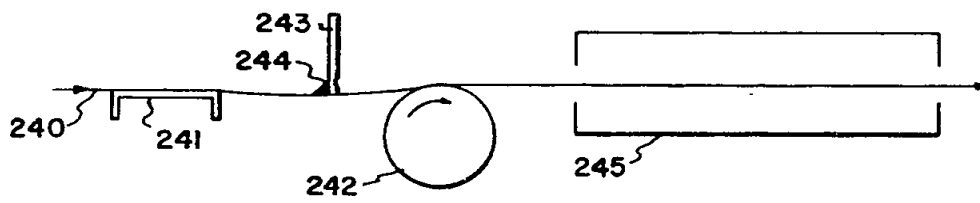


FIG. 5

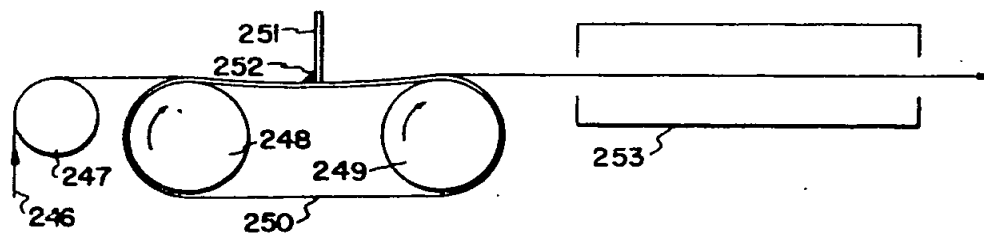
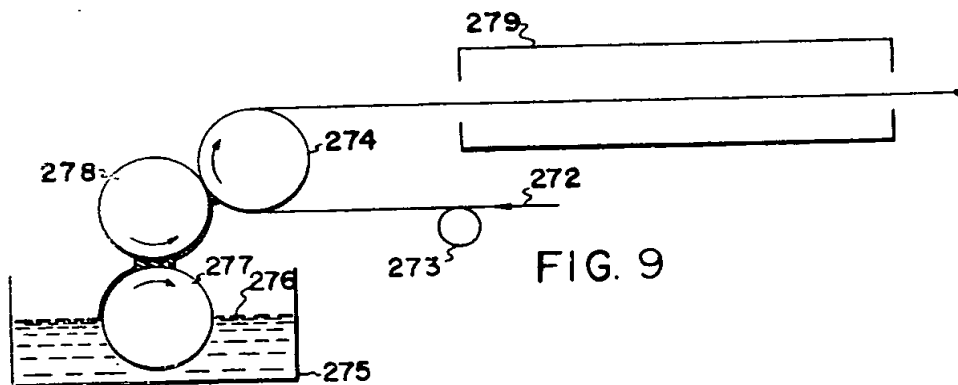
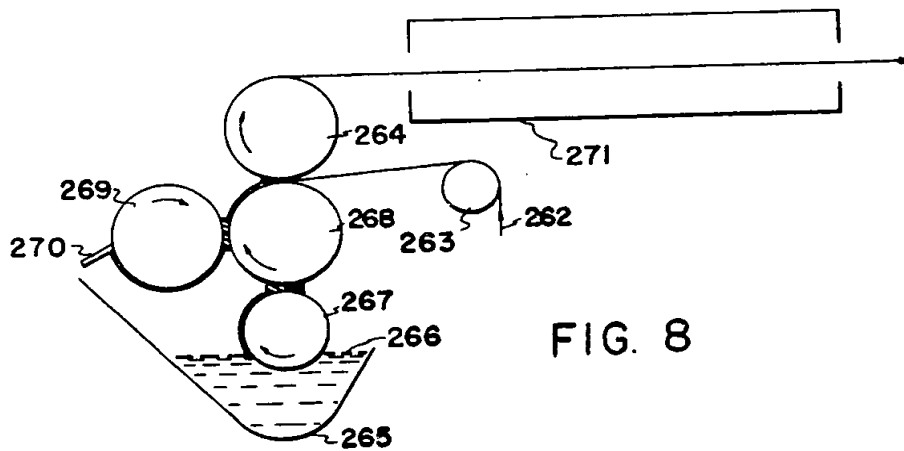
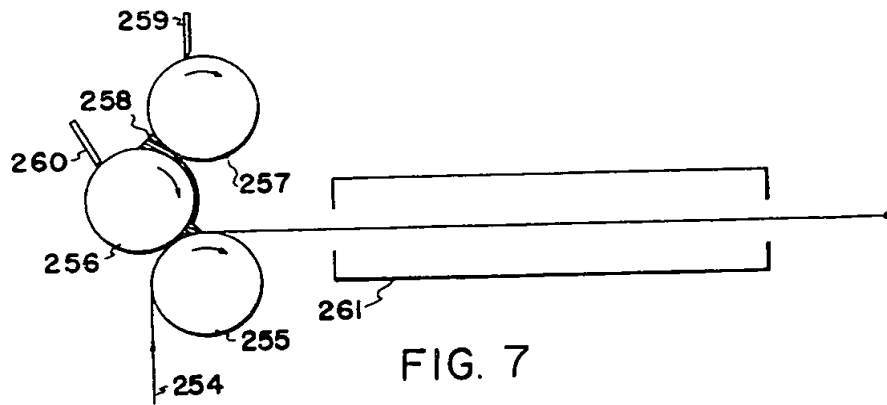
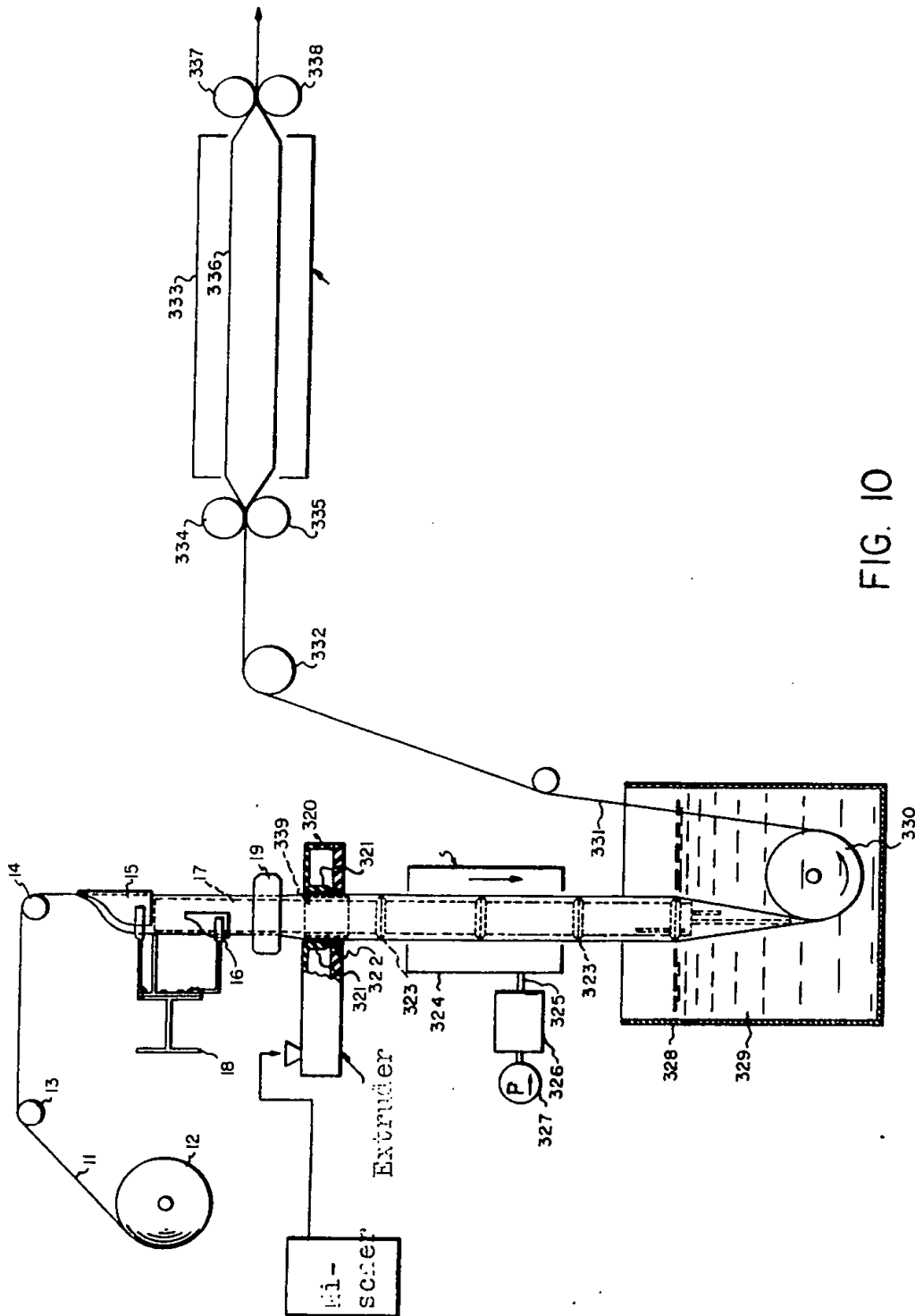


FIG. 6

009820/1885





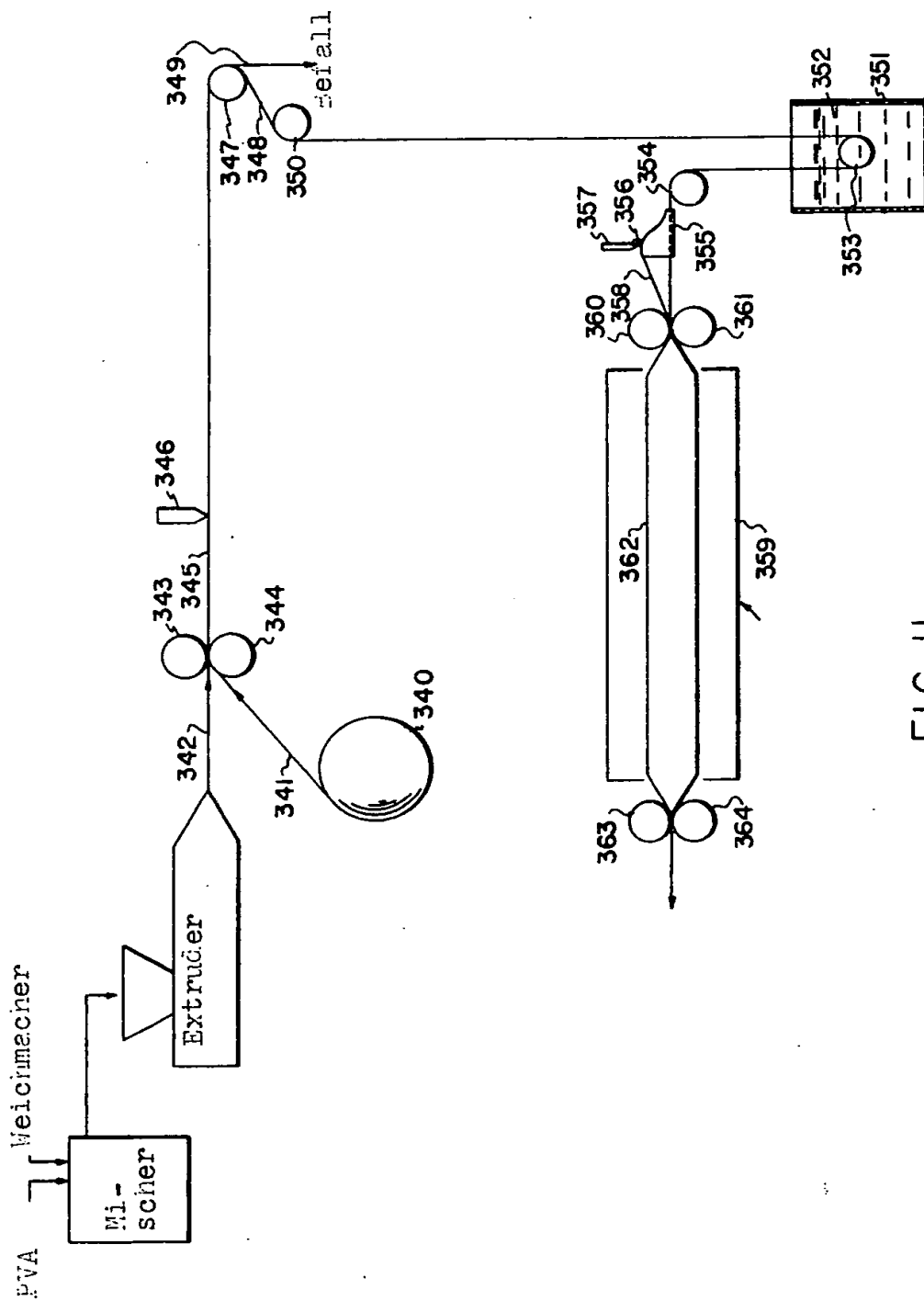


FIG. II